



POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Katedra Technologii Materiałowych	Partner przemysłowy:
Doktorat wdrożeniowy	Kopalnia Wapienia Czatkowice Sp. z o. o, Grupa Tauron

Dyscyplina: inżynieria materiałowa

Rozprawa doktorska

GRZEGORZ SKOTNICZNY

**Zastosowanie dennych popiołów fluidalnych
w połączeniu z kruszywami mineralnymi jako napelniaczy
polimerobetonów na przykładzie Grupy Tauron**

**The use of fluidal bottom ash in combination with mineral
aggregates as fillers for polymer concrete as exemplified by the
Tauron Group**

Promotor:	Opiekun pomocniczy:
Dr hab. inż. Mateusz Kozioł, Prof. Politechniki Śląskiej.	Dr inż. Paweł Poneta, Tauron Polska Energia

Katowice, wrzesień 2024 r.

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu dr hab. inż. Matuszowi Koziolowi za wszelką pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, nieustającą motywację, otwartość i zawsze konstruktywne wskazówki.

Dziękuję także Panu dr hab. inż. Jerzemu Korolowi w pomoc w przeprowadzeniu badań i analiz oraz licznych dyskusji, a także za dobre słowo i wsparcie nie tylko naukowe.

Dziękuję Prof. Dr hab. Inż. Tomaszowi Figlusowi z Wydziału Transportu i Inżynierii Lotniczej Politechniki Śląskiej za udzieloną pomoc w zakresie badań akustycznych.

Dziękuję opiekunowi, dr inż. Pawłowi Ponecie za wielką otwartość i nieustający doping.

Słowa szczególnego podziękowania należą się mojej Rodzinie, szczególnie mojej żonie Ani za niezwykłą cierpliwość, wsparcie i wiarę w moje możliwości.

Spis treści	
Streszczenie rozprawy doktorskiej.....	5
Summary of the doctoral dissertation.....	7
1. Wprowadzenie.....	9
2. Popioły fluidalne denne.....	11
2.1. Charakterystyka dennych popiołów fluidalnych oraz ich wpływ na środowisko	11
2.2. Aspekt środowiskowy generowania popiołów dennych przez elektrownie	16
2.3. Wykorzystanie dennych popiołów fluidalnych jako surowca – stan aktualny oraz potencjalne możliwości	18
2.4. Dostępne zasoby dennych popiołów fluidalnych – wolumen globalny oraz potencjał Grupy Tauron	22
3. Polimerobeton	24
3.1. Ogólna charakterystyka polimerobetonów	24
3.2. Ustalenie składu wypełnienia polimerobetonu.....	30
3.3. Zastosowanie polimerobetonów	33
3.4. Wykorzystanie materiałów odpadowych jako napełniaczy w technologii polimerobetonów.....	36
4. Cel i zakres pracy	42
5. Popioły denne użyte do badań.....	44
5.1. Harmonogram, miejsca oraz sposób pobierania próbek surowców.	44
5.2. Charakterystyka ziarnowa i chemiczna surowców dla kompozycji wypełniacza betonu polimerowego.....	47
6. Wytworzenie polimerobetonów zawierających popioły	55
6.1. Ustalanie składu polimerobetonów, przygotowanie surowców	55
6.2. Kompozycja wypełniaczy, formowanie polimerobetonów - przygotowanie próbek do badań.	60
6.3. Wstępna ocena wytworzonych próbek.....	71
7. Badania polimerobetonów zawierających popioły.....	75
7.1. Plan badań	75
7.2. Badania właściwości mechanicznych.....	76
7.2.1. Wyniki badań wytrzymałościowych – trójpunktowe zginanie.....	78
7.2.2. Wyniki badań wytrzymałościowych – ściskanie.....	88
7.2.3. Analiza wyników.....	99
7.3. Ocena struktury przełomu	106
7.4. Ocena wpływu środowisk agresywnych na właściwości polimerobetonów	112
7.5. Ocena sezonowania w wodzie i odporności na zamarzanie polimerobetonów	119
7.6. Ocena wpływu kompozytu na środowisko – test wymywalności	123
7.7. Ocena wybranych właściwości wibroakustycznych.....	126
8. Analiza potencjału aplikacyjnego polimerobetonów zawierających popioły	130
8.1. Aspekt ekonomiczny zastosowania fluidalnych popiołów dennych jako napełniaczy polimerobetonów.....	130

8.1.1.	Aspekt ekologiczny zastosowania fluidalnych popiołów dennych	132
8.1.2.	Znaczenie uzyskanych wyników dla działań wdrożeniowych w obrębie Grupy Tauron	133
9.	Podsumowanie i wnioski.....	135
	Spis rysunków	138
	Spis tabel	142
	Bibliografia.....	143

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Zastosowanie dennych popiołów fluidalnych w połączeniu z kruszywami mineralnymi jako napelniaczy polimerobetonów, na przykładzie Grupy Tauron

Celem projektu doktorskiego jest opracowanie sposobu wytwarzania kompozytów betonu polimerowego z użyciem popiołów dennych generowanych przez elektrownie węglowe z kotłami fluidalnymi jako wartościowego komponentu materiałowego oraz substytutu naturalnych kruszyw mineralnych. Finalnym efektem praktycznym jest ocena możliwości i celowości przemysłowego wdrożenia systemu zagospodarowania popiołów dennych generowanych w ramach Grupy Tauron jako komponentu polimerobetonów.

W ramach rozprawy przedstawiono program badań obejmujący opracowanie składów wypełnienia, wytworzenie próbek polimerobetonowych zawierających denne popioły energetyczne oraz ich ocenę w wybranym zakresie. Użyte popioły pochodziły z trzech elektrowni węglowych Grupy Tauron, jednakże po badaniach wstępnych wytypowano popiół o najlepszych właściwościach i jednocześnie najlepszej dostępności w najbliższych latach. Celem naukowym prezentowanego programu badań było potwierdzenie założenia, że jest możliwe uzyskanie polimerobetonu o akceptowalnych rynkowo parametrach oraz że denne popioły fluidalne są technicznie i technologicznie wartościowym surowcem. Celem praktycznym (wdrożeniowym) było określenie potencjalnych ram produkcji i stosowalności polimerobetonów w ramach Grupy Tauron.

Część badawcza rozprawy zasadniczo obejmuje trzy etapy. W *pierwszym etapie* nastąpiło wytypowanie trzech jednostek - elektrowni należących do Grupy Tauron i pozyskanie z nich popiołów dennych. Wykonano badania popiołów, ustalono matrycę kompozycji wypełnienia oraz wytworzono pierwszą serię próbek polimerobetonu. Próbkę poddano badaniom wytrzymałościowym, których wyniki, wraz z oceną źródłowych jednostek, wskazały wytyczne do zawężenia obszaru surowcowego do jednej jednostki. W *drugim etapie*, na podstawie uzyskanych uprzednio wyników, poddano modyfikacji skład wypełnienia oraz wykonano badania wytrzymałości mechanicznej. W rezultacie ponownie zawężono ilość składów wypełnienia. Ostatecznie do dalszych badań wskazano jedną kompozycję wypełnienia opartą na popiele bez dodatku kruszyw mineralnych, ale z dodatkiem wapiennego mikrowypełniacza. W *trzecim etapie* przedstawiono i zrealizowano zakres badań dla próbek wytworzonych wg wybranej kompozycji. Wykonano badania wytrzymałościowe wraz oceną struktury przełomu, badania wpływu środowisk agresywnych oraz próby cyklicznego zamrażania na parametry wytrzymałościowe i strukturę kompozytu. Ponadto wykonano badania wymywalności polimerobetonów w środowisku wodnym oraz badania wybranych własności wibroakustycznych – porównawcze próby tłumienia.

Badania w doktoracie miały na celu umożliwienie oceny technicznej przydatności badanych polimerobetonów i określenia zakresu ich stosowalności. Szczególnie z uwzględnieniem możliwości produkcyjnych Grupy Tauron. Właśnie ocena potencjału aplikacyjnego polimerobetonów

zawierających popioły denne jako całość lub część faz wypełniających, wykorzystująca wyniki uzyskane w ramach części badawczej, wieńczy rozprawę. Jej zakres obejmuje zarówno aspekty ekonomiczne i ekologiczne, jak i możliwości wdrożenia systemu przetwarzania odpadów dennych popiołów energetycznych – zarówno w ujęciu ogólnym, jak i z uwzględnieniem specyfiki Grupy Tauron.

Summary of the doctoral dissertation

The use of fluidal bottom ash in combination with mineral aggregates as fillers for polymer concrete, as exemplified by the Tauron Group

The aim of the doctoral project is to develop a method for producing polymer concrete composites using bottom ash generated by coal-fired power plants with fluidal boilers as a valuable material component and a substitute for natural mineral aggregates. The final practical effect is to assess the possibilities and feasibility of industrial implementation of the system for managing bottom ash generated within the Tauron Group as a component of polymer concrete.

The dissertation presents a research program covering the development of filling compositions, the production of polymer concrete samples containing bottom ash and their assessment in a selected scope. The ashes used came from three coal-fired power plants of the Tauron Group, however, after preliminary tests, the ash with the best properties and at the same time the best availability in the coming years was selected. The scientific goal of the presented research program was to confirm the assumption that it is possible to obtain polymer concrete with acceptable market parameters and that fluidal bottom ash is a technically and technologically valuable raw material. The practical (implementation) goal was to determine the potential framework for the production and application of polymer concrete within the Tauron Group.

The research part of the dissertation basically includes three stages. In *the first stage*, three units - power plants belonging to the Tauron Group - were selected and bottom ash was obtained from them. Ash tests were performed, the matrix of the filling compositions was determined and the first series of polymer concrete samples was produced. The samples were subjected to strength tests, the results of which, together with the assessment of the source units, indicated guidelines for narrowing the raw material area to one unit. In *the second stage*, based on the previously obtained results, the filling composition was modified and mechanical strength tests were performed. As a result, the number of filling compositions was again narrowed down. Finally, one filling composition based on ash without the addition of mineral aggregates but with the addition of lime microfiller was indicated for further research.

In *the third stage*, the scope of research for samples manufactured according to the selected composition was presented and carried out. Strength tests were carried out together with the assessment of the fracture structure, tests of the effect of aggressive environments and cyclic freezing tests on the strength parameters and structure of the composite. In addition, tests of the leachability of polymer concrete in an aqueous environment and tests of selected vibroacoustic properties were carried out - comparative damping tests.

The research in the doctoral thesis aimed to enable the assessment of the technical usefulness of the tested polymer concretes and to determine the scope of their applicability. In particular - taking into account the production capabilities of the Tauron Group. It is the assessment of the application potential

of polymer concretes containing bottom ash as a whole or part of the filling phases, using the results obtained in the research part, that crowns the dissertation. Its scope includes both economic and ecological aspects, as well as the possibilities of implementing a system for processing waste bottom energy ash - both in general and taking into account the specificity of the Tauron Group.

1. Wprowadzenie

Praca przedstawia zrealizowany program badań obejmujący opracowanie składów, wytworzenie oraz ocenę użytkową polimerobetonów zawierających popioły denne po spalaniu węgla w przemysłowych fluidalnych kotłach energetycznych.

Motywacją do podjęcia badań była chęć opracowania sposobu zagospodarowania odpadów generowanych przez elektrownie z kotłami fluidalnymi na przykładzie jednostek pracujących w Grupie Tauron jako wartościowego komponentu materiałowego, co stanowiłoby innowację ekologiczną oraz ekonomiczną.

Obecnie ciągle znacznie ponad połowa globalnej produkcji energii elektrycznej nadal oparta jest na węglu. Szacuje się, że do 2035 r. udział węgla w tym sektorze nadal będzie wynosił ok. 25%. Mimo, że największym problemem jest generowany przy spalaniu dwutlenek węgla, istotnym obciążeniem dla środowiska są powstałe odpady stałe, czyli popioły. Popioły generowane podczas spalania węgla w kotłach fluidalnych dzielimy na tzw. lotne (odbierane przez elektrofiltry z odprowadzanych spalin) oraz denne (pozostające na dnie paleniska). Ze względu na właściwości fizyczne i chemiczne oraz dobrą powtarzalność, popioły lotne znajdują zastosowanie jako wartościowe komponenty do betonów, asfaltów, kruszyw, produkcji cementu i inne. Znacznie gorzej jest z zagospodarowaniem popiołów dennych. Cechuje je gorsza powtarzalność, w porównaniu z popiołami lotnymi i wysoki alkaliczny odczyn, co praktycznie uniemożliwia ich stosowanie w jakimkolwiek skojarzeniu z cementem. Dramatycznie ogranicza to krąg potencjalnych zastosowań. Nie jest również realnym kierunkiem wprowadzanie ich do gleby (np. jako kruszywa) bez odpowiednich zabezpieczeń. Jednocześnie, popioły denne stanowią większość tonażu odpadów stałych po spalaniu węgla – zarówno kamiennego, jak i brunatnego. Ich utylizacja od lat polega głównie na składowaniu na hałdach. Jest to jednak rozwiązanie wymuszone i mało efektywne zarówno ekonomicznie, jak i ekologicznie.

Zgromadzone w gigantycznych ilościach alkaliczne odpady stanowią permanentną bombę ekologiczną z opóźnionym zapłonem. Próby opracowania metod zagospodarowania tych odpadów są jak najbardziej uzasadnione, a przy uzyskaniu powodzenia w wykorzystaniu ich jako komponentu materiałowego stanowią zasób o ogromnym tonażu. Biorąc pod uwagę obecne trendy, globalna dostępność generowanych popiołów energetycznych, zarówno lotnych, jak i dennych, nie zmniejszy się znacząco w kolejnej dekadzie. Popioły zgromadzone na hałdach to potencjalnie rząd (nawet dziesiątek) miliardów ton. W takiej perspektywie, opracowanie i rozwój technologii przemysłowego zagospodarowania popiołów energetycznych jest jak najbardziej uzasadniony i świetnie wpisuje się w dominującą aktualnie koncepcję gospodarki obiegu zamkniętego.

W ramach rozprawy przedstawiono program badań obejmujący opracowanie składów, wytworzenie oraz ocenę kilku grup próbek polimerobetonowych zawierających denne popioły energetyczne jako część lub całość wypełnienia. Użyte popioły zostały pobrane z bieżącej produkcji z trzech elektrowni węglowych Grupy Tauron. Celem naukowym prezentowanego programu badań jest stwierdzenie czy

polimerobetonu zawierające denne popioły fluidalne są technicznie wartościowe oraz określenie ram ich stosowalności. Celem praktycznym (wdrożeniowym) jest określenie możliwości użycia popiołów dennych z elektrowni należących do Grupy Tauron jako wypełniaczy do technicznie wartościowych polimerobetonów.

2. Popioły fluidalne denne

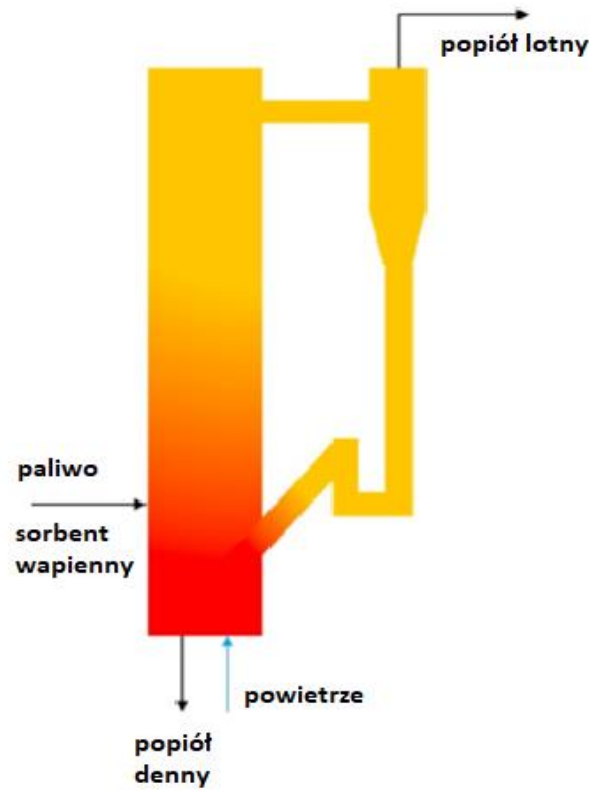
2.1. Charakterystyka dennych popiołów fluidalnych oraz ich wpływ na środowisko

Popiół fluidalny denny jest jednym z dwóch – obok popiołu lotnego – stałych produktów odpadowych pozostałych po spalaniu paliwa węglowego w przemysłowym fluidalnym kotle energetycznym (w dalszej części pracy będą one nazywane popiołami energetycznymi). Technologia spalania fluidalnego daje możliwość użycia paliw o niższej kaloryczności. Konstrukcja kotła fluidalnego ze złożem cyrkulującym (tzw. kocioł CFB) umożliwia efektywne wykorzystanie takiego paliwa dzięki ekspozycji całej powierzchni cząstek paliwa na dostęp tlenu. Spalanie odbywa się w temperaturze ok 850 – 900 °C [1]. Produktami spalania oprócz ciepła i gazu (głównie mieszanina tlenków węgla) są gips z systemu odsiarczania oraz popioły lotne i popioły denne [2].

Odsiarczanie w kotłach fluidalnych prowadzone jest najczęściej tzw. metodą suchą wapienną. Polega ona na wprowadzeniu bezpośrednio w złożo fluidalne mączki kamienia wapiennego o uziarnieniu 0,1 - 0,4 mm. W efekcie procesu kalcynacji powstaje wapno palone CaO, którego część, tzw. wolne wapno znajduje się w popiele dennym podwyższając jego pH. Aby był możliwy stan fluidyzacji (zawieszenia złoża) konieczne jest wprowadzenie tzw. materiału inertnego powodującego powstanie odpowiedniego ciśnienia w złożu. Są to najczęściej piaski kwarcowe lub pozostałości po spalaniu mułów węglowych. Również te elementy złoża znajdują się w popiele dennym. Prócz powyższych, w popiele dennym występują części łupków czy skały płonnej pierwotnie zawartej w paliwie.

Pomimo postępującej transformacji branży energetycznej w kierunku odnawialnych źródeł energii, znaczna części generacji energii elektrycznej w Polsce i na świecie nadal opiera się na spalaniu węglowodorów, w tym na paliwach stałych tj. węgla kamiennego i węgla brunatnego. Wśród różnych technik spalania węgla występują między innymi kotły fluidalne ze złożem cyrkulującym dla których charakterystyczna jest niska temperatura złoża fluidalnego, wynosząca około 850 - 900°C i połączenie procesu spalania paliwa z odsiarczaniem spalin poprzez dodatek np. mączki kamienia wapiennego bezpośrednio do złoża. Spalanie fluidalne jest wysokowydajnym procesem pozwalającym na użycie paliw o niskich parametrach energetycznych. W wyniku procesu spalania powstają uboczne produkty w postaci popiołów lotnych i popiołów dennych [3].

Popioły lotne usuwa się z obszaru spalania w wyniku oczyszczania spalin (mieszaniny pyłowo gazowej) za pomocą elektrofiltrów. Frakcje cięższe, które nie zostają uniesione wraz ze spalinami, opadają na dno kotła formując popioły denne, zwane potocznie „piaskiem dennym”. Składają się one głównie z żużli oraz aglomeratów, i są usuwane z kotła mechanicznie. Rysunek 1 prezentuje prosty schemat funkcjonalny kotła fluidalnego. Rysunek 2 prezentuje makroskopowe zdjęcie popiołu dennego. Udział popiołów dennych w całej masie ubocznych produktów spalania wynosi około 15-25% [4].



Rysunek 1 Prosty schemat funkcjonalny kotła fluidalnego. Opracowanie własne.



Rysunek 2 Popiół denny z kotła fluidalnego [10].

Cechy fizyczne popiołów dennych

Popiół fluidalny denny ma postać ostrych ziaren o nieregularnym kształcie i wielkości w zakresie od piasku do gysu. Elektrowniane popioły fluidalne denne nie przekraczają dopuszczalnych stężeń pierwiastków promieniotwórczych [3].

Właściwości fizyczne popiołów zależą głównie od ich źródła materiałowego, czyli paliwa. Znaczenie ma pochodzenie paliwa, czyli region (złoże) w którym go wydobyto. Równie ważne są warunki spalania paliwa – głównie temperatura - które są przyczyną znacznych rozbieżności we właściwościach szczególnie popiołów dennych, a w mniejszym stopniu drobnoziarnistych popiołów lotnych [5].

Uziarnienie popiołów dennych będzie się znacząco różnić w zależności od typu kotła i paliwa, przy czym frakcje zawarte w popiele dennym są znacznie większe niż w popiele lotnym. Granica podziału to ok. $45\mu\text{m}$ średnicy. Literatura [6,7] wskazuje przedział gęstości usypowej od 1200 do 1600 kg/m^3 . Dla popiołów poddanych badaniu w niniejszej pracy z jednostek należących do Grupy Tauron, ciężar usypowy wynosi ok $1400 - 1490\text{ kg/m}^3$. Na ogólny rozmiar ziaren popiołu dennego ma wpływ sposób eksploatacji kotła, rodzaj węgla i jego skład chemiczny [8], sposób odsiarczania, rozmiar i typ dodatków inertnych oraz czy prowadzone jest współspalanie np. mułów węglowych lub paliw alternatywnych.

Charakterystyczną cechą popiołów dennych z kotłów fluidalnych jest zawartość dużej ilości amorficznej postaci glinokrzemianów oraz duża aktywność występującego w nich tlenku wapnia. Popioły z kotłów fluidalnych wykazują dużą aktywność pucolanową i właściwości hydrauliczne. W zależności od pochodzenia oraz rodzaju paliwa zawartość tlenku wapnia i anhydrytów w popiołach fluidalnych jest na poziomie do kilkunastu procent [8].

Skład chemiczny popiołów dennych

Wyniki badań zebranych przez autorów pracy [9], określone za pomocą analiz fluorescencji rentgenowskiej (XRF), wskazują, że głównymi składnikami popiołów dennych są związki glinu (Al_2O_3), dwutlenek krzemu (SiO_2), tlenek żelaza (Fe_2O_3), trójtlenek siarki (SO_3) oraz w niektórych przypadkach niewielkie ilości tlenku wapnia (CaO) (w większości przypadków poniżej 5% z wyjątkiem Tajlandii z wartością ok 17%), i magnezu (Mg). Ostatnie dwa parametry wskazują, że w kotłach dostarczających badane popioły prawdopodobnie nie jest prowadzone odsiarczanie lub jest prowadzone np. metodą półsuchą w reaktorze poza kotłem i produkty odsiarczania są finalnie łączone z popiołami dennymi, lub jako sorbent stosowany jest dolomit.

Z kolei, wyniki badań uzyskane na popiołach pozyskanych w Polsce [10,11], wskazują na odmienne zawartości poszczególnych związków, zwłaszcza na większą pozostałość wolnego wapnia CaO . Jest to skutek zastosowanej suchej metody odsiarczania spalin, polegającej na dodaniu do kotła mączki kamienia wapiennego który w wyniku kalcynacji tworzy CaO a następnie siarczany i siarczyny wapnia.

Przeprowadzone badania składu fazowego XRD wykazują, że w przypadku popiołu dennego z kotła fluidalnego zasilanego paliwem z zagłębia górnośląskiego i dodatkowo z zastosowaniem wspomnianej wyżej technologii odsiarczania, głównymi składnikami faz krystalicznych popiołu dennego są kwarc, anhydryt oraz CaO i nieprzereagowany CaCO₃. W mniejszej ilości występuje hematyt oraz relikty skaleni. Inny zespół badaczy wskazał w publikacji [12] na znaczne ilości semikrystalicznych produktów dehydratacji i dehydroksylacji skały płonnej występującej w węglach, klasyfikowanej jako glinokrzemiany illit/mika. Najprawdopodobniej jest to pochodną niższej jakości zastosowanego paliwa.

W przypadku elektrowni Grupy Tauron skład chemiczny generowanych popiołów jest systematycznie badany. Testy są realizowane przez laboratorium centralne Tauron Wytwarzanie. Badana jest m.in. zawartość tlenków w kontekście wykorzystania popiołów. Zakresy tlenków w składzie popiołów generowanych przez elektrownie Grupy Tauron z ostatnich kilku lat pokazano w Tabeli 1.

Tabela 1 Skład chemiczny popiołów (tlenki). Opracowanie własne na podstawie danych Tauron

Tlenki	Udział %
SiO ₂	38 - 42
P ₂ O ₃	0,1 – 0,15
Al ₂ O ₃	18 – 19
Fe ₂ O ₃	4,5 – 5
Na ₂ O	0,6 – 0,65
K ₂ O	2,2 – 2,35
Mn ₃ O ₄	~ 0,05
BaO	~ 0,06
TiO	~0,8
CaO	16 - 18
MgO	1,5 – 2,5
SO ₃	4,5 - 6
Węgiel całkowity	~0,5

Oprócz składu chemicznego, badaniu podlega również krzywa ziarnowa popiołów. Jest to konieczne względu na posiadane certyfikaty o możliwości zastosowania ich jako substytutu kruszyw mineralnych. Zakresy uziarnienia popiołów generowanych przez elektrownie Grupy Tauron z ostatnich kilku lat pokazano w Tabeli 2.

Tabela 2 Uziarnienie popiołu dennego. Opracowanie własne na podstawie danych Tauron.

Wielkość ziarna	Udział %
Powyżej 6,3 mm	8-10
powyżej 4 mm	25 – 35
poniżej 0,5mm	35 - 40
poniżej 0,25 mm	20 -30
poniżej 0,1 mm	5 - 8
poniżej 0,075 mm	1,5- 2
poniżej 0,063 mm	< 1

2.2. Aspekt środowiskowy generowania popiołów dennych przez elektrownie

W ramach Rozporządzenia Ministra Klimatu z 2020 r. została wprowadzona klasyfikacja między innymi popiołów dennych fluidalnych [14]. Zgodnie z zapisami Rozporządzenia odpady pochodzące z zakładów energetycznych, czy też przemysłowych wykorzystujących procesy termicznej obróbki paliwa, należą do grupy 10: „Odpady z procesów termicznych”. Popioły denne odpowiadają w szczególności grupie 10 01: „Odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw”.

W grupie tej znalazły się poszczególne uboczne produkty spalania w zależności od ich typu tj. popioły, żużle, odpady z wapiennych metod odsiarczania oraz od paliwa z którego powstały, np. węgiel. Popioły denne fluidalne zostały oznaczone numerem 10 01 24 pod nazwą „Piaski ze złóż fluidalnych (z wyłączeniem 10 01 82)”.

Obecnie gospodarka odpadami paleniskowymi w sensie ich zwrotu do przemysłu jako surowca podlega ciągłemu rozwojowi, niemniej przez dekady miliony ton popiołów zostały zgromadzone na składowiskach – głównie hałdach. Prowadzi się szeroko rozumianą rekultywację, część zmagazynowanego materiału jest przetwarzana tak, aby z odpadu „zdjąć” kod odpadu i wytworzyć surowiec np. do produkcji materiałów budowlanych, kruszywo dla budownictwa drogowego i celów rekultywacyjnych (niwelacji terenu, odtworzenie terenów po eksploatacji). Jednak przy większości elektrowni czy elektrociepłowni, czasem już wyłączonych z użytkowania, powszechnie występują składowiska stwarzające permanentne problemy natury ekologicznej. Nawet zrekultywowane obszary składowisk poprzez pokrycie popiołów warstwą gleb i nasadzenie roślinności generują wpływ na środowisko glebowe i wody podziemne.

Autorzy pracy badając wpływ składowisk odpadów na środowisko analizują szereg czynników jak np. warunki hydrogeologiczne, definiując główne powierzchniowe zbiorniki wodne występujące w obszarze wpływu składowiska, poziomy wód podziemnych [15]. Tworzą charakterystykę geomorfologiczną przykładowego reprezentatywnego obszaru oddziaływania składowiska popiołów opisując makro i mezoregion. Aby scharakteryzować i ocenić składowiska, niezbędna jest ocena miąższości warstw zalegających „starych” odpadów oraz zalegającej pod nimi gleby. Składowiska popiołów dzielone były zwykle na kwatery, które cyklicznie zasypywano. Konieczna jest więc ocena gleby pod popiołami każdej z kwater. Często okazuje się, że podłożem są głównie piaski, ale również mułki i piaski gliniaste. Są to podłoża nieszczelne dla wód infiltrujących przez złożę popiołów do wody gruntowej. Większość składowisk popiołów powstawało kilkadziesiąt lat temu, kiedy na problem ochrony wód podziemnych i gleby nie zwracano dużej uwagi.

Obecnie powstające odpady z elektrowni i elektrociepłowni są zwykle natychmiast zagospodarowywane. Pozostaje problem olbrzymich starych składowisk popiołów. Autorzy pracy wskazują problemy związane ze starymi składowiskami popiołów i z rekultywacją tych terenów [15]. Z przeprowadzonych badań wiadomo, że w próbkach mogą występować podwyższone zawartości metali ciężkich, szczególnie chromu, niklu, kobaltu, a także baru. Zawartość poszczególnych

pierwiastków jest pochodną energetycznego węgla kamiennego wydobywanego w Polsce, jak również importowanego dla celów tzw. LCP (ang. large combustion plant). Towarzyszące związki trafiają zatem po spaleniu do popiołów. W artykule [15] podkreślono, że zawartość poszczególnych pierwiastków i związków nie prezentuje rzeczywistego poziomu toksyczności i negatywnego wpływu na środowisko, co wynika z faktu, iż znaczna część substancji klasyfikowanych jako niebezpiecznych pozostaje w formie związków nierozpuszczalnych w wodzie a zatem ich mobilność i przyswajalność przez organizmy należy uznać, przynajmniej w teorii, za nieznaczną.

Analizując aspekty środowiskowe nieprzerwanej generacji popiołów dennych fluidalnych nie sposób pominąć jej przyczyny, którą jest globalny wzrost zapotrzebowania na energię. Szczególnie w krajach rozwijających się energetyka oparta na węglu podlega obecnie szybkiemu rozwojowi. Autorzy analizy wykazują, że poprawa jakości życia jest jednym z najważniejszych celów społeczeństw [16]. Jednak zwiększająca się populacja jak też rosnące wydatki na konsumpcję stały się z drugiej strony przyczyną negatywnego wpływu na ludzkie życie. Przyspieszająca i niekontrolowana globalna konsumpcja doprowadziła do nagromadzenia ogromnych ilości odpadów i wzrost poziomu zanieczyszczenia. Popioły denne są jednym z rodzajów takich odpadów. Rosnąca globalna świadomość spowodowała, że zaczęto zwracać uwagę na fakt że techniki stosowane do usuwania popiołów z elektrowni cieplnych spowodowały znaczne zanieczyszczenie środowiska, a także liczne skutki zdrowotne.

Zaczęto analizować skład chemiczny popiołów pod kątem przenikania i zanieczyszczania wód podziemnych i powierzchniowych oraz wpływ na organizmy. Analiza przedstawiona przez autorów pracy [17] badających popioły denne wskazuje na zawartość składników toksycznych, w tym metali ciężkich, jak miedź, arsen, cynk, bar, nikiel i rtęć. Metale te mogą stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i środowiska, niezależnie od przykrycia warstwą gleby i okrycia szatą roślinną. Autorzy pracy [18] badali z kolei możliwość wykorzystania popiołów dennych w Indiach. Wykazali, że zgromadzone, niezabezpieczone popioły na składowiskach odpadów stanowią jedną z głównych przyczyn rosnącej częstotliwości występowania raka płuc, skóry i pęcherza moczowego w regionach sąsiadujących z wysypiskami. Składowiska powodują zapylenie i przenoszenie z mikrocząstkami szkodliwych składników na okolice hałd.

Obecnie szacuje się [19], że w skali światowej, energetyka wodna odpowiadała za ok. 14,3 % wyprodukowanej energii elektrycznej, produkcja fotowoltaiczna oraz wiatr – za 13,3 %, a inne odnawialne źródła to ok. 2,6 %. Łącznie odnawialne źródła wytwórcze wygenerowały w 2023 ponad 30 % energii elektrycznej. Gdyby doliczyć generację z elektrowni jądrowych stanowiącą w przybliżeniu 9%, to zeroemisyjne źródła stanowią w „światowym miksie energetycznym” niemal 40 % produkcji. Niemniej jednak, obecnie znacznie ponad 50% globalnej produkcji energii elektrycznej nadal oparte jest na paliwach kopalnych, zwłaszcza węgla. Wzrost generacji ze źródeł węglowych zaobserwowano w czterech państwach szczególnie dotkniętych suszami: Chinach, Indiach, Wietnamie i Meksyku. Predykcja rozwoju globalnego sektora energetycznego w 2019 wskazywała, że pomimo

dynamicznego wzrostu udziału odnawialnych źródeł w miksie energetycznym, szacuje się, że do 2035 r. udział węgla nadal będzie nadal wynosił 22% - 25% [20]. Wynikać to będzie z prognozowanego wzrostu do 2035 r globalnego zapotrzebowania na energię elektryczną o ok 30%. Szacowana ilość zużywanego rocznie węgla energetycznego wzrośnie w przeliczeniu na energię pierwotną z 3840 mln ton ekwiwalentu ropy naftowej (mtoe) w 2015 r. do 4032 mtoe w 2035 roku. Reasumując, globalna dostępność nowo generowanych popiołów lotnych i dennych nie zmniejszy się w kolejnej dekadzie.

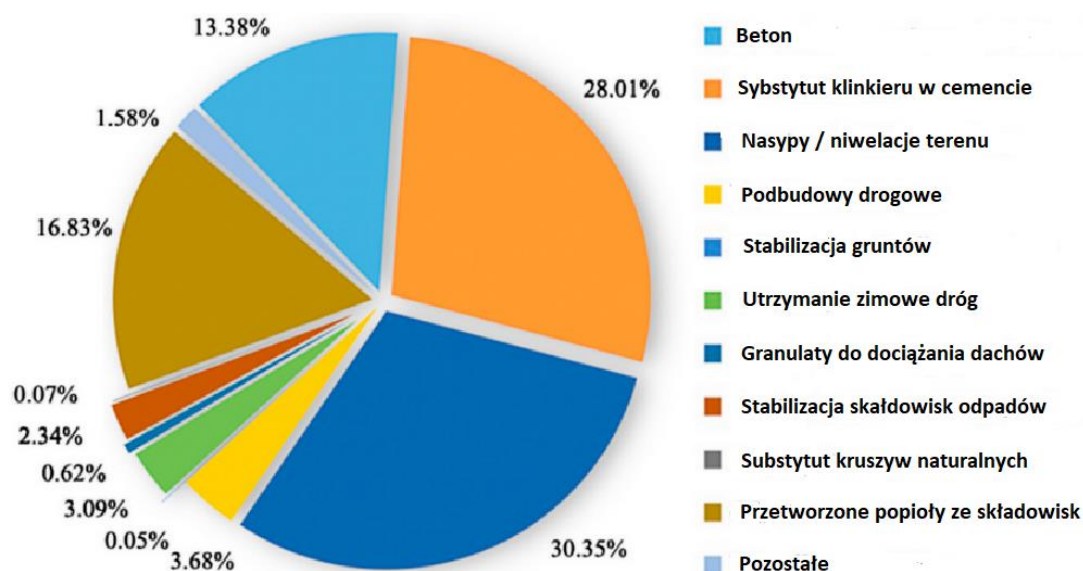
W takiej perspektywie, rozwój technologii przemysłowego zagospodarowania odpadów z energetycznego spalania węgla jest jak najbardziej uzasadnione pod kątem globalnego podejścia do ochrony środowiska i gospodarki obiegu zamkniętego.

2.3. Wykorzystanie dennych popiołów fluidalnych jako surowca – stan aktualny oraz potencjalne możliwości

Wykorzystanie ubocznych produktów spalania, zwłaszcza w gospodarkach, gdzie występuje znaczny udział energii produkowanej w elektrowniach ciepłych zasilanych paliwami kopalnymi, stanowi istotne wyzwanie środowiskowe i społeczne. Przegląd stanu wiedzy w tym zakresie wskazuje na zainteresowanie badaczy głównie w krajach azjatyckich i Stanach Zjednoczonych. Zastosowanie popiołów dennych jest bardzo szerokie i zróżnicowane, przy czym nie występuje całkowite ich zagospodarowanie, zwłaszcza w zaawansowanych technologicznie aplikacjach. Omówione poniżej aplikacje popiołów dennych znacząco się różnią w poszczególnych krajach co wynika z wewnętrznych regulacji normatywnych.

Jak wskazuje zespół autorów w pracy [21] analizującej sytuację wysokorozwiniętych ryków, powstają próby szerokiego wykorzystania popiołów dennych jako substytutu nieodnawialnych kruszyw, cementu w betonie lub surowców do produkcji geopolimerów. Autorzy pracy [22] wskazują z kolei na ciekawy aspekt, a mianowicie że postęp badań nad popiołami dennymi jest wolniejszy niż w przypadku popiołów lotnych. Ilość badań i testów popiołów lotnych jest niemal 5-krotnie większa niż dla popiołów dennych w analizowanym okresie tj. w latach 2009-2019.

Zagospodarowanie popiołów dennych jest utrudnione ze względu na ich niejednorodny charakter w porównaniu do popiołu lotnego. Ze względu na podejście do kwestii ochrony środowiska w obszarze Unii europejskiej, przemysłowe wykorzystanie popiołów dennych jest wysoce zalecane, ale jednocześnie regulowane i nadzorowane. Autorzy publikacji zwracają uwagę na Stany Zjednoczone, gdzie ponad 75% popiołów dennych jest ponownie wykorzystywane jako zamiennik naturalnie występujących zasobów (Rysunek 4) [21].



Rysunek 4 Obszary zastosowania popiołu dennego w USA (dane z American Coal Ash Association -2020) [23].

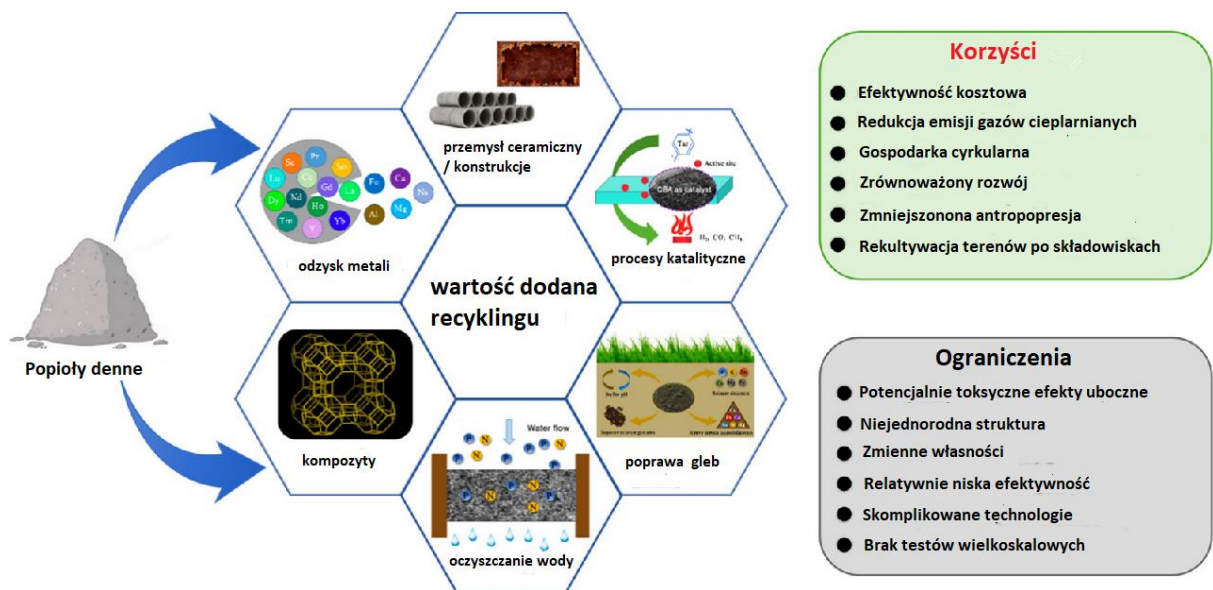
Interesującą regulacją w Stanach Zjednoczonych jest wydany przez Agencję Ochrony Środowiska (EPA) nakaz likwidacji i przetworzenia wszystkich składowisk popiołów (Coal Combustion Residuals - CCR). Jednakże zgodnie z przytoczonym raportem [23], ponad 85% popiołów dennych jest nadal przechowywane na otwartych składowiskach i wysypiskach na całym świecie, co wskazuje jak pilna jest potrzeba poszukiwania nowych zastosowań dla popiołów.

Szerokie zastosowanie popiołów dennych wskazane na przykładzie Stanów Zjednoczonych wynika również z istniejących regulacji i norm środowiskowych, umożliwiających relatywnie łatwe uzyskanie aprobat technicznych dla danych aplikacji. W Polsce dopiero niedawno ukazała się kluczowa regulacja powalająca na łatwiejsze i racjonalne podejście do tematu zagospodarowania ubocznych produktów spalania energetycznego. *Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 27 października 2022 r. w sprawie określenia szczegółowych warunków utraty statusu odpadów dla odpadów powstających w procesie energetycznego spalania paliw* [24] upraszcza transformację odpadu 10 01 24 (oznaczenie wg rozporządzenia [25]) w produkt możliwy do szerokiego certyfikowania i zagospodarowania przemysłowego. Aktualne przykłady zastosowania dennych popiołów energetycznych pogrupowano i przedstawiono poniżej.

Zaawansowane technologie – przetwarzanie CO₂

Autorzy publikacji [26] wskazują na nowe zaawansowane badania w kierunku efektywnego wykorzystania adsorbentów i materiałów katalitycznych na bazie popiołów węglowych w celu zmniejszenia emisji gazu cieplarnianego CO₂, wskazując możliwość zastosowania popiołów do technologii selektywnej konwersji CO₂ do metanu. Badania są prowadzone w skali laboratoryjnej, ale wskazują na znaczny potencjał zastosowania popiołów w branży produkcji paliw przy wykorzystaniu przetwarzania CO₂.

Na Rysunku 5 przedstawiono potencjał zastosowania popiołów dennych w zaawansowanych procesach technologicznych opisany przez badaczy w pracy [21].



Rysunek 5 Spektrum wykorzystania popiołów dennych w różnych technologiach [21].

Geopolimery

Technologicznie zaawansowanym kierunkiem zastosowania popiołów jest wytworzenie aktywowanego alkaliami spoiwa (geopolimeru) [27], które może być wykonane z różnych przemysłowych produktów ubocznych, w tym minerałów krzemianowych zawartych w dennych popiołach energetycznych. Inne przykładowe produkty uboczne mogące tworzyć geopolimer to rozdrobniony granulowany żużel wielkopiecowy oraz popiół paleniskowy (ze źródeł niskoemisyjnych).

Badanie przedstawione w artykule [28] wskazuje, że możliwe jest zastosowanie popiołu dennego ze spalania w złożu fluidalnym bez aktywacji termicznej jako częściowego lub pełnego zamiennika surowca kaolinitowego w geopolimeryzacji. Próbkę testową przygotowaną z dodatkiem popiołu dennego osiągnęły wytrzymałość na ściskanie prawie 50 MPa po 90 dniach utwardzania. Również inny zespół badaczy w pracy [29] wskazuje na własności i parametry geopolimerów otrzymanych częściowo z popiołów dennych fluidalnych. Badanie to dowiodło, że geopolimery z popiołami dennymi mogą być skutecznie wytwarzane w temperaturach zaczynających się od 20 °C.

Klasyczne materiały budowlane

Obecny intensywny rozwój gospodarek wiąże się z rosnącym wykorzystaniem betonu w globalnym sektorze budowlanym co z kolei wymaga eksploatacji większej ilości nieodnawialnych surowców naturalnych, takich jak wapień do produkcji wapna i cementu, kruszywa skalne oraz piaski, co prowadzi do degradacji środowiska. Technologie pozwalające na wykorzystania w skali przemysłowej ubocznych produktów spalania jako wyłącznych lub częściowych substytutów składników mieszanek betonowych mogą zmniejszyć zużycie zasobów. Dotychczasowe wyniki badań [10], dotyczące wykorzystania popiołów dennych jako alternatywy dla piasku i cementu w produkcji betonu, pod kątem parametrów wytrzymałościowych wskazują na możliwość zastosowania zamienników surowców naturalnych nawet do 30%. Zgodnie z badaniem oceny cyklu życia produktów zawierających popioły [30], podstawową przewidywaną korzyścią ich użycia jest zmniejszenie zużycia surowców np. przy wytwarzaniu cementu, w którym klinkier jest częściowo zastępowany popiołem. Cement uzyskuje akceptowalne parametry technicznych przy redukcji emisji CO₂ przez cementownię. Można wnioskować, że zastosowanie popiołów dennych do produkcji cementu jest jedną z najskuteczniejszych metod zagospodarowania odpadów energetycznych. Jednakże, pewnym problemem jest silnie alkaliczny odczyn oraz niepowtarzalny skład i nierównomierne rozdrobnienie tej grupy popiołów.

Pomimo deklaracji sukcesu i korzystnych wyników badań w skali laboratoryjnej, do dzisiaj nie występuje masowy odbiór popiołów przez cementownie – można powiedzieć, że jest on marginalny. Naukowcy z Azji [31], wciąż intensywnie rozwijającej energetykę opartą na węglu, podejmują wysiłki badawcze przemysłowego zagospodarowania mielonych popiołów dennych podobnie jak lotnych w cementach. Alternatywną metodę zagospodarowania popiołów dennych przedstawiają autorzy opracowania [32], wskazując, że – w przeciwieństwie do dennych - popioły lotne cechuje wysoka sprzedawalność w sektorze cementowym i ceramicznym. Popiół denny stanowi w tej kwestii problem, stąd pojawiła się technologia zawracania suchego popiołu do kotła i jego wtórnego rozdrabniania aż przejdzie do fazy popiołu lotnego.

Zastosowanie technik i rozwiązań dla budowlanego zagospodarowania popiołów dennych będzie zawsze połączone z regulacjami środowiskowymi i certyfikatami bezpieczeństwa produktów w poszczególnych krajach. Interesujące rozwiązanie, zbieżne kulturowo z lokalną tradycją prezentują naukowcy z Indii [33]. Pustaki z popiołu lotnego i dennego są suszone na słońcu. Jak podają autorzy, lżejsze i bardziej opłacalne ekonomicznie niż pustaki z gliny uzyskują wytrzymałość porównywalną z konwencjonalnymi pustakami ceramicznymi. Wysoka zawartość tlenu wapnia w popiołach lotnych i popiołach paleniskowych sprawia, że są wg autorów odpowiednie do stosowania w budownictwie [12]. Ekologiczne bloki wykonane z popiołów lotnych i dennych ze zmniejszonym udziałem naturalnej kopaliny mają wyższą wytrzymałość na ściskanie.

Polimerobetony i inne kompozyty

W trakcie badań prowadzonych nad zastosowaniem popiołów dennych jako wypełniacza w mieszankach polimerobetonowych, badacze z Malezji i Australii [34] przedstawili wyniki testów polimerobetonu z użyciem popiołu jako wypełniacza będącego substytutem kruszyw naturalnych. Zastosowano matrycę opartą na żywicy epoksydowej i otrzymano kompozyt o parametrach dających możliwość szerokiego zastosowania, zbliżonych do kompozytów opartych na kruszywach mineralnych.

2.4. Dostępne zasoby dennych popiołów fluidalnych – wolumen globalny oraz potencjał Grupy Tauron

Zgodnie z raportem [35] w 2022 r. w Grupie Tauron wytworzono łącznie 3,2 mln ton ubocznych produktów procesowych pochodzących z energetycznego spalania oraz wydobycia węgla, z czego aż 62% zostało wprowadzone na rynek jako pełnowartościowe produkty do wykorzystania m.in. w budownictwie, drogownictwie, górnictwie czy rolnictwie. Pozostała część odpadów została przekazana dalszym uprawnionym odbiorcom, z którymi spółki Grupy Tauron mają podpisane umowy gwarantujące ich dalsze gospodarcze wykorzystanie m.in. w rekultywacji, makroniwelacji i wypełnianiu pustek poeksploatacyjnych w górnictwie.

Do ubocznych produktów spalania zalicza się popioły lotne z kotłów fluidalnych, popioły lotne z kotłów pyłowych, popioły denne, żużle i gipsy poreakcyjne – produkt powstający w procesie odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną. Szczegółowe ilości poszczególnych odpadów w tym popiołów dennych stanowią *dane wrażliwe* przedsiębiorstwa i są utajnione.

Grupa Kapitałowa Tauron w ramach swojej polityki CSR (ang. Corporate Social Responsibility) bardzo poważnie traktuje zagospodarowanie odpadów. Zgodnie z przytoczonym powyżej raportem [35], w roku 2022 Grupa Tauron zużyła 6 518 851 ton węgla kamiennego i 266 630 ton wapienia w postaci sorbentów. Surowce te po przetworzeniu termicznym stanowią źródło ubocznych produktów spalania. Należy jednak statystycznie przyjąć, że udział popiołów dennych może wynosić 3 – 5 %, czyli do 110 - 160 tysięcy ton rocznie. Jeśli powyższą proporcję udziału przeniesiemy na cały kraj, należy szacować, że ilość wytwarzanych rocznie popiołów dennych i żużli może wynosić 800 – 1000 tys. ton rocznie. Pochodzące ze spalania węgla popioły, gipsy poreakcyjne i żużel są odpowiednio rejestrowane w systemie REACH (ang. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), co oznacza, że mogą być w Europejskim Obszarze Gospodarczym (EOG) wprowadzane do obrotu i wykorzystywane. Rejestrację poprzedziły badania, które wykazały, że to substancje bezpieczne dla ludzi i środowiska, i z tego punktu widzenia nadają się do dalszego stosowania w ramach licznych rozwiązań materiałowych i produktowych.

W Europie wytwarza się około 700 mln ton minerałów antropogenicznych, w tym około 150 mln ton ubocznych produktów spalania węgla w energetyce. Z tego, ponad 100 mln ton powstaje w krajach członkowskich Unii Europejskiej, z czego około 20 mln ton w Polsce. Według danych umieszczonych w raporcie GUS „Ochrona środowiska 2023” [36], mieszaniny popiołów lotnych

i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych oraz popioły lotne z węgla stanowią 12,1 % udziału w masie odpadów powstałych w 2023 roku w Polsce, i wynosi 115 mln ton. Z szacunków naukowców wynika, że łączna masa popiołów zmagazynowana na hałdach w Polsce może sięgać nawet 300 mln ton, co z kolei zaspokoi potrzeby np. wszystkich krajowych cementowni na co najmniej dwie kolejne dekady.

Jeżeli chodzi o Stany Zjednoczone, to wg danych American Coal Ash Association z 2020 roku popiół lotny z węgla (CFA) i popiół denny z węgla (CBA) to dwie formy produktów ubocznych spalania węgla wytwarzane w elektrowniach węglowych, stanowiące odpowiednio 70-85 i 15-30% wagowych całkowitego wytwarzanego popiołu. W roku 2019 Stany Zjednoczone wytworzyły z węgla około 30 mln ton popiołu lotnego i 9 mln ton popiołu dennego.

Ogromne ilości popiołów energetycznych są generowane w gospodarkach wschodzących takich jak np. Indie. Dane zawarte w publikacji [37] prezentują skalę wytwarzanych rocznie popiołów energetycznych w ilości ponad 200 mln ton w 2020 roku, z czego zagospodarowanych jest ok. 180 mln ton (90%). Tak duża skala zagospodarowania przemysłowego popiołów w Indiach warta jest podkreślenia. Biorąc pod uwagę proporcje podane powyżej należy ocenić, że ilość generowanych w popiołów dennych może wynosić powyżej 40 mln ton rocznie.

Potencjał surowcowy popiołów dennych i lotnych z produkcji bieżącej jest zależny od stopnia dekarbonizacji danego regionu, ale biorąc pod uwagę zdeponowane zasoby na składowiskach i hałdach, opracowane technologie będą mogły funkcjonować przez minimum kolejne dwie dekady nawet w gospodarkach zaawansowanych – np. w Unii Europejskiej. Jednak podejście do ochrony środowiska i utylizacja odpadów winna mieć zasięg globalny. Technologie pozwalające na wykorzystanie odpadów energetycznych w Europie po wyczerpaniu dostępnych zasobów surowców będą mogły być z powodzeniem modernizowane i transferowane do innych regionów.

Analizując ogólną dostępność popiołów dennych należy zwrócić uwagę na ich powstawanie w spalarniach odpadów komunalnych. Zgodnie z danymi zawartymi w publikacji [38], blisko 500 spalarni stałych odpadów komunalnych w Unii Europejskiej, Norwegii i Szwajcarii generuje około 17,6 mln ton rocznie popiołów dennych, z czego na Polskę przypada ok 200 tys. ton (stan na rok 2020). Spalanie odpadów w UE jest uregulowane w dyrektywie 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (UE, 2010), która ze względu na swój charakter jest prawnie wiążąca dla wszystkich państw członkowskich. Dyrektywa wymaga, aby operator takiego zakładu zminimalizował ilość i szkodliwość pozostałości po spalaniu oraz poddał je recyklingowi, oceniając właściwości chemiczne i fizyczne. Popioły denne ze spalarni odpadów komunalnych mogą stanowić interesujący temat badań w zakresie ich przemysłowego wykorzystania.

3. Polimerobetony

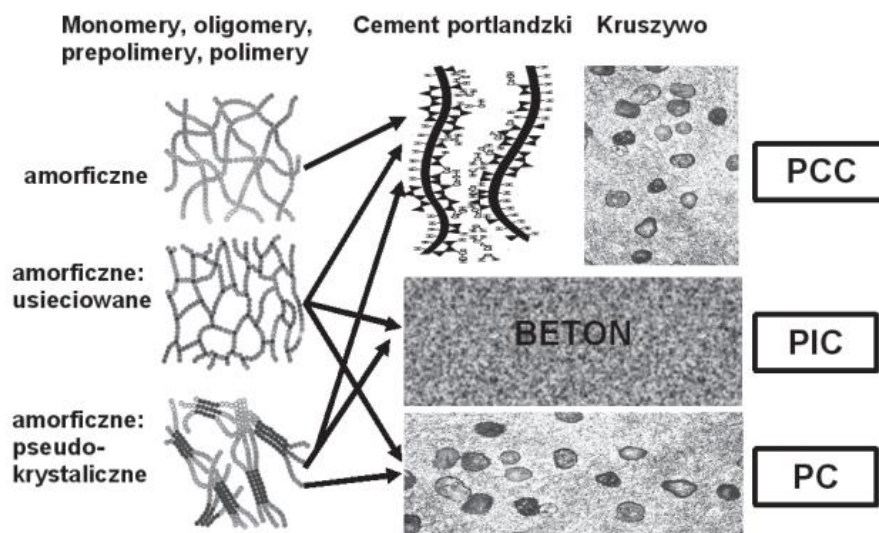
Polimerobeton, inaczej beton polimerowy, jest materiałem kompozytowym, w którym osnową jest (z reguły) syntetyczna żywica utwardzalna, a fazę wzmacniającą stanowią mineralne cząstki składające się na kruszywo. Bardzo często dodatkową fazą w polimerobetonie – obok właściwego kruszywa – jest wypełniacz, czyli cząstki których zadaniem jest wypełnienie luk między większymi cząstkami kruszywa. Rolą wypełniacza jest poprawa właściwości mechanicznych betonu poprzez zmniejszenie wielkości, czy też całkowitą eliminację wewnętrznych karbów, jakimi są właśnie przestrzenie między cząstkami kruszywa.

Beton polimerowy jest znany od ponad pięciu dekad. Pierwszy raz został wprowadzony do użycia pod koniec lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia i stał się dobrze znany w latach siedemdziesiątych ze względu na jego zastosowanie w naprawach, cienkich posadzkach i podłogach, prefabrykowanych elementach. Ze względu na swoje właściwości, takie jak wysoka wytrzymałość na ścislenie, szybkie utwardzanie, wysoka wytrzymałość właściwa, odporność na agresywne środowiska chemiczne, polimerobeton znalazł zastosowanie w bardzo wyspecjalizowanych dziedzinach [39].

3.1. Ogólna charakterystyka polimerobetonów

Idea betonów polimerowych ma swoje źródło w poszukiwaniu przez badaczy metod uzyskania lub poprawy poszczególnych cech betonów pierwotnie opartych na spoiwach cementowych, ale przy jednoczesnym wyeliminowaniu cech niepożądanych. Zakres innowacji w inżynierii materiałowej dla betonów polimerowych obejmuje proces, w trakcie którego uzyskano techniczne możliwości wprowadzenia do mieszanek betonowych dodatków i modyfikatorów jak monomery, oligomery, polimery [40]. W przypadku zastosowania wyłącznie lepiszczy chemicznie aktywnych, ulegają one polimeryzacji lub polikondensacji bez dodatkowego udziału spoiwa cementowego.

Rysunek 6 prezentuje trzy typy kompozytów zarówno opartych na lepiszczu cementowym z dodatkiem żywicy, konstrukcje żelbetowe impregnowane polimerami jak też beton polimerowy, w którym lepiszcze cementowe zostało całkowicie zastąpione żywicami [41].



Rysunek 6 Różne koncepcje lepiszczy dla betonów polimerowych [41].

Kompozyty polimerobetonowe można więc podzielić na kilka grup, w zależności od kompozycji i zastosowanego lepiszcza [41].

Najprostszym technicznie rozwiązaniem zastosowania związków polimerowych w skojarzeniu z betonem są konstrukcje żelbetowe, tradycyjne betony cementowe impregnowane polimerem (PIC). W tym przypadku impregnacji polimerem ulega tylko zewnętrzna warstwa utwardzonego betonu. Kompozyty te z reguły odznaczają się bardzo dużą odpornością chemiczną. Celem podstawnym tych aplikacji jest zabezpieczenie betonu przed korozją wywołaną przez środowiska agresywne, głównie poprzez zmniejszenie właściwej powierzchni działania czynników zewnętrznych, na skutek zatkania porów przez impregnat.

Kolejna grupa to betony polimerowo-cementowe (PCC). Powstają one w wyniku dodania polimeru do mieszanki betonowej w której podstawowym lepiszczem jest cement. Dodatek ten nadaje szczególne cechy mieszance, np. poprawia urabialność mieszanki. Powoduje też wzrost wytrzymałości na rozciąganie, ściskanie, zwiększoną adhezję do powierzchni zewnętrznych, zwiększoną szczelność. Utwardzenie polimeru już po zakończeniu procesu hydratacji cementu powoduje powstanie dodatkowej wewnętrznej sieci wiążącej. Zjawisko to występuje zazwyczaj przy zawartości polimerów powyżej 5% masy cementu. Przyjmuje się, że zawartość modyfikatora polimerowego w ilości mniejszej niż 5% masy cementu nie jest wystarczająca do utworzenia fazy ciągłej w całej objętości betonu [42]. Jak podkreśla autor pracy [24], betony z domieszkami polimerowymi często określa się nazwą „betony modyfikowane polimerami”.

Ostatnia grupa to betony żywiczne (polimerobeton) (PC) czyli kompozyty powstałe bez użycia cementu jako lepiszcza, gdzie jego rolę całkowicie przejmuje tworzywo polimerowe. Beton polimerowy jest przygotowywany przez zmieszanie żywicy polimerowej z mieszanką kruszywa (wypełniaczem). Autorka artykułu [43], prowadząca długookresowe badania wytrzymałościowe betonów polimerowych, potwierdza, że kompozyty żywiczne wykazują cechy i własności, które są poza zasięgiem betonów

cementowych, tj. zdecydowanie większą wytrzymałość mechaniczną i odporność chemiczną. Ponadto kluczowym parametrem jest nieporównywalnie większa szybkość wiązania pozwalająca w krótkim czasie wytworzyć użytkowy prefabrykat.

Trwałość kompozytów budowlanych z matrycą polimerową jest uważana za wysoką lub doskonałą. Dostępnych jest jednak bardzo niewiele badań, które pokazują właściwości takich kompozytów badanych długo po wytworzeniu, zwłaszcza kompozytów z wypełniaczami innymi niż tradycyjne kruszywa skalne. W artykule [43] przedstawiono długoterminową wytrzymałość na ściskanie betonów polimerowych zawierających klasyczne oraz alternatywne wypełniacze, np. uboczne produkty spalania polskich paliw kopalnych, badane ponad dziewięć lat po wytworzeniu. Analiza danych potwierdziła doskonałą trwałość kompozytów i brak pogorszenia parametrów wytrzymałościowych w czasie.

Żywyce polimerowe, które są stosowane w betonach polimerowych to głównie żywice metakrylowe, poliestrowe, epoksydowe, winyloestrowe i furanowe. Nienasycone żywice poliestrowe są najczęściej stosowanymi systemami żywic do betonu polimerowego ze względu na ich niski koszt, łatwą dostępność i dobre właściwości mechaniczne [44]. Jak wskazuje autor pracy [41], polimerobeton może bazować na spoiwie utwardzanym zarówno w reakcjach polikondensacji, jak i poprzez polimeryzację addycyjną – obecność kruszyw mineralnych nie wpływa specyficznie na zaburzenie któregoś z typów reakcji.

Właściwości betonu polimerowego różnią się znacznie zarówno w zależności od użytych składników, jak i od warunków przygotowania. Zależą od zawartości kruszywa i spoiwa, kształtu, rozkładu i wielkości cząstek kruszywa oraz ich powtarzalności, rodzaju i zawartości wypełniacza, warunków utwardzania. Z reguły 75-83% objętości w kompozycie zajmują kruszywa i wypełniacze. Kruszywa są zwykle traktowane jako chemicznie obojętne materiały rozproszone w matrycy polimerowej. Podobnie jak w przypadku konwencjonalnego betonu, polimerobeton może być również wzmocniony w zakresie poprawy jego właściwości mechanicznych za pomocą różnego rodzaju ciętych włókien rozproszonych w osnowie wraz z kruszywem.

Wytrzymałość na ściskanie betonu polimerowego jest zależna od zawartości żywicy [45]. Zarówno wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na zginanie wzrastają wraz ze wzrostem zawartości żywicy. Po osiągnięciu wartości szczytowej zmniejszają się lub pozostają niezmienione wraz z dalszym wzrostem zawartości żywicy. Najniższa zawartość polimeru, przy której właściwości są maksymalne będzie zatem wartością optymalną.

Jak wskazują autorzy pracy prowadzący badania pod kątem korelacji ilości żywicy do uzyskanych parametrów kompozytu, zarówno wytrzymałość na zginanie jak i ściskanie osiągają maksymalną wartość między 14 a 16% wagowych zawartości żywicy [46]. Przy wykonaniu wielu prób wskazano, że najwyższe wskaźniki wytrzymałości dla różnych typów spoiwa uzyskano przy zawartości wagowej żywicy 12-15%. W Tabeli 4 zaprezentowane są dane porównawcze dla parametrów wytrzymałości i nasiąkliwości i odporności na środowiska agresywne chemicznie. Dodatek polimerów do klasycznego betonu, czy też powierzchniowa impregnacja, znacząco wpływają na te parametry. Zdecydowanie najlepiej wypada kompozyt polimerobetonowy.

Tabela 4 Porównanie właściwości kompozytów i betonu [41].

Parametry	Beton klasyczny cementowy	Beton cementowy z dodatkiem polimerów PCC	Beton impregnowany polimerami PIC	Beton polimerowy PC
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	20 - 60	50 - 120	10 - 75	60 - 150
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	1,5 - 6	3 - 20	3 - 12	30 - 50
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	0,6 - 3	3 - 14	4 - 9	10 - 20
Nasiąkliwość [%]	5 - 10	0,5 - 1,5	1 - 3	0,5 - 2,5
Odporność na środowiska agresywne	słaba - średnia	Dobra - bardzo dobra	średnia - dobra	Bardzo dobra - znakomita

Wybór konkretnego rodzaju żywicy zależy od czynników takich jak koszt, pożądane właściwości i wymagana odporność chemiczna. Koszt żywicy jest jednak kluczowym parametrem, który przekłada się na koszt kompozytu polimerowego, stąd próby ustalenia minimalnej zawartości żywicy dla osiągnięcia akceptowalnych parametrów.

Jak wskazują badania w ramach pracy [47] testy porównawcze właściwości betonu polimerowego epoksydowego i poliestrowego. Żywice epoksydowe miały potencjalnie szersze zastosowanie w stosunku do poliestrów ze względu na ich lepsze właściwości mechaniczne, a także lepszą odporność na czynniki środowiskowe. Barię był jednak koszt. Autorzy wskazali na metody poprawy własności betonów polimerowych ze spoiwem z żywicy poliestrowej poprzez zastosowanie np. mikrowypełniaczy, co częściowo rekompensowało niedostatek względem żywicy epoksydowej.

Istotność mikrowypełniacza dla betonu polimerowego podkreślana jest w wielu publikacjach. Jak zostało podane w opracowaniu [48], mikrowypełniacz jest dodawany do mieszanki, aby zmniejszyć zawartość „pustych” przestrzeni w mieszance kruszywa, zredukować ilość żywicy i zwiększyć wytrzymałość kompozytu. Mikro wypełniacz w tym wypadku to drobny „proszek” o wielkości cząstek mniejszej niż 80 mikronów.

Testy optymalizacji udziału żywicy w kompozycie opisane w pracy [49] obejmowały rodzaj i uziarnienie kruszywa użytego jako wypełnienie polimerobetonu. Większość badanych kruszyw opierała się na łatwo dostępnych materiałach w celu obniżenia kosztów, np.: piasek rzeczny, piasek odlewniczy, tłuczeń kamienny, kwarc, granit. Stwierdzono możliwość zastosowania szerokiego

spektrum materiałów ,zarówno naturalnych jak też będących ubocznymi produktami procesów technologicznych.

Wpływ rodzaju kruszywa na właściwości polimerobetonu jest znany od dawna i w dużej mierze wiedza ta została oparta o doświadczenie płynące z projektowania mieszanek betonowych z lepiszczem cementowym. Kruszywo grube i drobne powinny być dobrane proporcjonalnie w taki sposób, aby mieszanka miała minimalną zawartość pustek i maksymalną gęstość nasypową. Minimalizuje to jednocześnie ilość spoiwa wymaganego do zapewnienia prawidłowego związania wszystkich cząstek kruszywa. Należy podkreślić, że analizowana literatura nie wskazuje jednoznacznie optymalnej krzywej teoretycznej wypełnienia (udział procentowy ziaren w zależności od ich wielkości) betonu polimerowego. Ciekawe podejście zaprezentowali autorzy pracy [50], badający właściwości kompozytów z wypełniaczami skonstruowanymi wg różnych krzywych wypełnienia. Jedną z mieszanek o ciągłym uziarnieniu została przygotowana według krzywej Fullera [51] – opracowanej początkiem poprzedniego stulecia dla mieszanek betonowych. Autorzy potwierdzili, że polimerobeton epoksydowy wykonany z kruszywa według krzywej Fullera miał najwyższą wytrzymałość.

Równoległe z badaniem typu i ilości żywicy w kompozytach, oraz krzywych ziarnowych i rodzajów stosowanych wypełniaczy prowadzono badania nad składnikami powodującymi uzyskanie wyższych parametrów mechanicznych czy redukcji wrażliwości np. na oddziaływanie środowisk agresywnych lub zwiększające szczelność. Wagę badań dotyczących wpływu wzmocnienia betonu polimerowego przez dodanie włókien podnoszą autorzy artykułu [52]. W testach użyto różnego rodzaju włókien przypominające obecne „zbrojenie rozproszone” stosowane w konstrukcjach betonowych opartych na lepiszczu cementowym. Pod uwagę wzięto np.: włókna stalowe, szklane, węglowe czy poliestrowe. Przykładowo, wyniki większości testów potwierdziły, że dodanie włókien szklanych z wstępną obróbką silanową w ilości do 6% masy polimerobetonu spowodowało poprawę właściwości mechanicznych polimerobetonu do 25%.

W przeanalizowanej literaturze występują różne podejścia do krzywej ziarnowej wypełniacza, przy czym badacze traktują jako osiągnięcie efektu maksymalnego upakowania. W publikacjach [53,54] opisano zastosowanie mikrowypełniaczy do mieszanek z lepiszczem polimerowym. W przytoczonej literaturze badacze używają zmielonego węgla wapnia, popiołu lotnego i pyłu krzemionkowego.

Popiół lotny, podobnie jak popiół denny jest ubocznym produktem spalania węgla w elektrowniach. Zastosowanie mikrowypełniaczy zapewnia lepsze właściwości mechaniczne, a także zmniejszoną absorpcję wody. Dodatek drobnych frakcji poprawia również urabialność świeżej mieszanki w wyniku czego powstają produkty o doskonałym wykończeniu powierzchni [55]. Obserwując wyniki badań zawarte w pracy [56], w zakresie stosowania różnych rodzajów mikrowypełniaczy, wytrzymałość na ściskanie zaprawy epoksydowej wzrosła wraz ze wzrostem zawartości mikrowypełniacza od 5% do 20%, podczas gdy zawartość żywicy epoksydowej pozostała stała. Wyniki wskazują, że mikrowypełniacze znacząco wpływają na wytrzymałość na ściskanie zaprawy epoksydowej.

Mikrowypełniacze mają też pozytywny wpływ na wskaźnik wytrzymałości na zginanie. Autor pracy [57] prezentuje wpływ mikrowypełniacza w kompozycie na wzrost wytrzymałości na zginanie. Stosując drobne frakcje uzyskał poprawę o ponad 25%. Wpływ ultra drobnych frakcji w kompozycie pod kątem długookresowego zachowania parametrów i co ważniejsze poprawy niektórych właściwości fizykochemicznych żywicy jest przedmiotem badań z zastosowaniem nanomateriałów [58]. Jak wskazuje przytoczona pozycja, nanokrzemionka dodana do kompozytu opartego na lepiszczu z nienasyconej żywicy poliestrowej i marmuru zwiększa odporność na uderzenia, sztywność i wytrzymałość. O znaczeniu mikrowypełniaczy świadczą wyniki badań wyspecjalizowanych kompozytów (wykonanych bez udziału surowców odpadowych czy recyklingowych) w których po zastosowaniu ok. 1% wag. krzemionki nastąpił wzrost parametrów wytrzymałościowych: o 247% naprężenia przy zerwaniu i 156% na wytrzymałość na zginanie.

Badania opisane w artykule [59] wykazały, że mały rozmiar cząstek „sferycznych” przyczynia się również do lepszego upakowania kruszywa, co zmniejsza porowatość i utrudnia penetrację agresywnych czynników, a tym samym znacznie poprawia odporność chemiczną betonu polimerowego. Spoiwa polimerowe są zazwyczaj systemami dwuskładnikowymi: jeden zawierający bazę polimerową, a drugi to utwardzacz w przypadku systemów epoksydowych lub katalizator reakcji polimeryzacji/sieciowania w przypadku żywic poliestrowych.

Występuje wiele typów żywic, przy czym najczęściej w badaniach użyte są żywice epoksydowe lub nienasycone żywice poliestrowe (Tabela 5).

Tabela 5 Żywica poliestrowa- parametry [60].

Parametr	Jednostka	Wartość
Gęstość	Kg/dm ³	1,1 – 2,0
Zawartość styrenu	%	22
Lepkość	Pa*s	1000
Kolor	-	fioletowy
Czas utwardzania	min	6
Właściwości po utwardzeniu:		
Wytrzymałość na rozciąganie	N/mm ²	91,5
Moduł sprężystości	KN/mm ²	9,30
Wytrzymałość na zginanie	N/mm ²	176

Beton polimerowy jest stosowany w budownictwie, transporcie i przemyśle elektrycznym. Wytwarzane są z niego różne produkty, na przykład elementy prefabrykowane do drenażu i okładzin elewacji budynków. W sektorze energetycznym polimerobeton może zastąpić konwencjonalne izolatory, ceramiczne czy szklane.

Badacze w opracowaniu [60] zwracają uwagę, że zastosowanie polimerobetonu zależy od właściwości fizykochemicznych kruszyw i żywicy i zależy od czasu przechowywania po jej wyprodukowaniu. Wskazują, że w niektórych aplikacjach po długim okresie przechowywania,

początkowe właściwości fizyczne żywicy są z czasem tracone. Dlatego też, w celu rozwiązania takich problemów autorzy analizując literaturę wskazują metody modyfikacji:

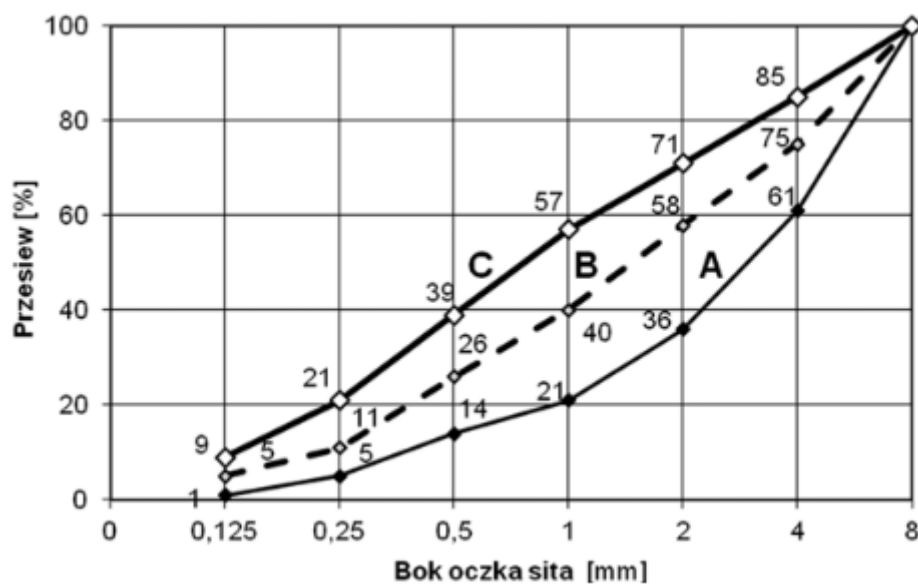
- a) stosowanie substancji chemicznych zapobiegających starzeniu,
- b) stosowanie procesów wtórnego utwardzania – głównie przez podgrzanie i przetrzymanie w podwyższonej temperaturze.

Interesujące podejście do modyfikacji kompozytów polimerowych prezentuje zespół w artykule [61], badający wpływ promieniowania gamma w fazie sieciowania na właściwości fizykochemiczne polimerowego betonu wytwarzanego z wykorzystaniem żywicy poliestrowej i nanomateriałów. Otrzymane nanokompozyty napromieniowane dawkami 30 i 50 kGy wykazywały znaczną poprawę właściwości mechanicznych i termicznych, w tym wytrzymałości na ściskanie i wytrzymałości termicznej. Najwyraźniej, promieniowanie powoduje dosieciowanie żywicy poprzez dostarczenie wystarczająco dużych porcji energii do obszarów, gdzie typowe termiczne warunki sieciowania są niewystarczające.

3.2. Ustalenie składu wypełnienia polimerobetonu

Kluczowym zagadnieniem dla wytworzenia właściwego kompozytu polimerobetonowego jest ustalenie składu wypełnienia obejmującego kruszywo i wypełniacz. Ze względu na zastosowanie odpadów, prezentujących relatywną stochastykę, każdą z kompozycji wypełnienia należy traktować indywidualnie. Nie istnieją normy opisujące kompozycje wypełnienia czy też optymalne krzywe ziarnowe. Założenia dla wypełnienia komponowanego z udziałem popiołów dennych zostały zatem oparte o analizy norm i danych dla mieszanek betonowych, w których również kluczowa jest zasada maksymalnego upakowania ziaren wypełniacza przy zastosowaniu lepiszcza cementowego.

W 2018 roku Polski Komitet Normalizacyjny opublikował normę PN-B-06265:2018-10 [62] wskazującą między innymi zalecaną krzywą ziarnową wypełniacza do mieszanki cementowej dla uziarnienia kruszywo do wielkości ziarna 8 mm (Rysunek 17).



Rysunek 7 Przedział ziarnowy dla kruszywa do betonu o wielkości ziarna do 8 mm [62].

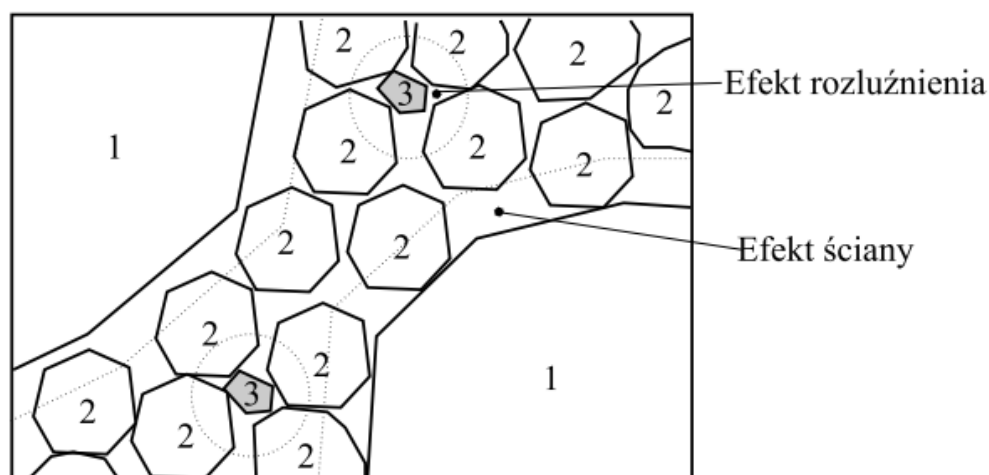
Stowarzyszenie Producentów Betonu Towarowego w Polsce, pracując nad zalecaną krzywą ziarnową [62] bazowało na znanym podejściu w tworzeniu kompozycji betonowych tj. na uzyskaniu efektu maksymalnego upakowania ziaren mieszanki betonowej. W literaturze specjalistycznej istnieją również analizy matematyczne odnośnie optymalnej kompozycji wypełniacza mieszanki betonowej z lepszem cementowym w celu uzyskania możliwie najlepszych parametrów mechanicznych.

Teoretyczny model ścisłego upakowania wypełniacza w mieszance betonowej został przedstawiony przez francuskiego badacza F. De Larrard'a w pracy [63].

W modelu występują następujące parametry:

- gęstość upakowania frakcji o jednej wielkości,
- skład ziarnowy mieszanki,
- energia zagęszczenia.

Na podstawie wyżej wymienionych czynników, autor wskazuje tzw. wirtualną gęstość upakowania, czyli maksymalną wartość gęstości możliwą do uzyskania przy optymalnym rozmieszczeniu ziaren, jedno po drugim bez zmiany ich kształtu (Rysunek 18).

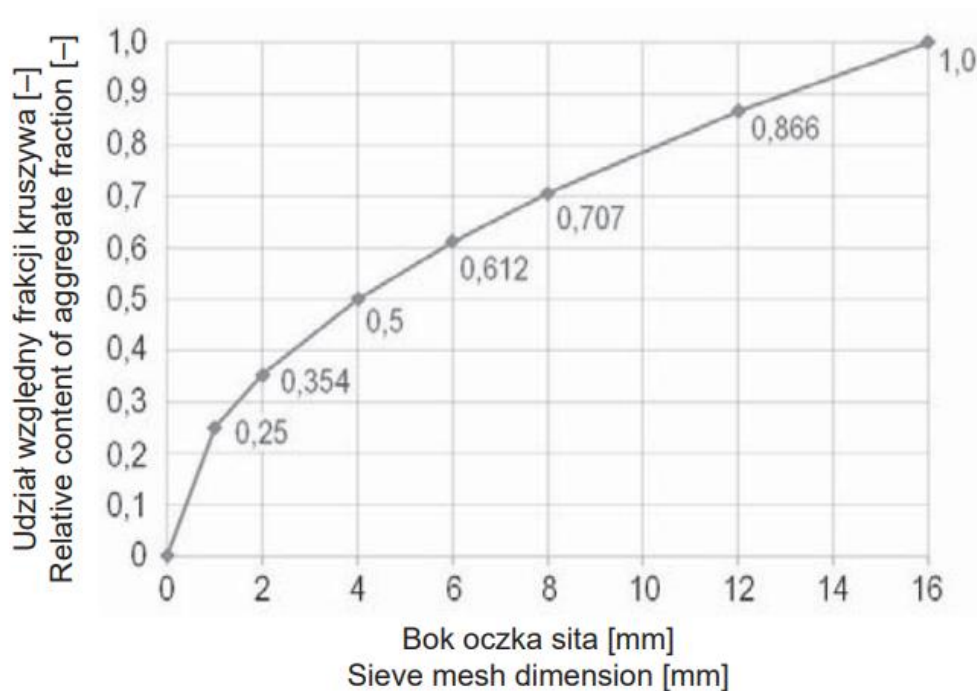


Rysunek 8 Model F. De Larrard'a upakowania trzech wielkości ziaren przy dominującej frakcji średniej [63].

Model matematyczny przedstawiony w pracy [63] jest nadal używany i służy obecnie opracowaniu optymalnych mieszanek z wykorzystaniem technik informatycznych. Zasadność odnoszenia się do założeń teoretycznych kompozycji mieszanek betonowych potwierdzają autorzy pracy [64]. Badacze tworząc założenia dla optymalnej krzywej ziarnowej wypełniacza bazują na normie dla mieszanek betonowych, funkcjonującej w Stanach Zjednoczonych [65]. Budując kompozycję wypełniacza, wielu badaczy posługuje się wiedzą i doświadczeniem branży cementowej, specjalizującej się we właściwym napełnieniu mieszanek.

Jak podkreślono w artykule [63], na właściwości betonu polimerowego ma wpływ zawartość żywicy, rodzaj i rozkład wielkości kruszywa oraz warunki utwardzania. Ogólnie, określając skład kompozytu, ponad 80% objętości składa się z wypełniacza, tj. z kruszyw i mikrowypełniacza. Jakość kruszyw wpływa na właściwości mechaniczne betonu polimerowego, podobnie jak w betonie cementowym. Badacze wskazują zakres uziarnienia kruszyw 4,75 - 9,5 mm z naturalnego kruszonego wapienia. Jako kruszywo drobne zastosowano naturalny piasek rzeczny o nominalnym maksymalnym rozmiarze 4,75 mm (ciągła krzywa ziarnowa).

Pośród rozważań naukowych odnośnie krzywych ziarnowych wypełniacza pojawia się pojęcie tzw. Krzywej idealnego uziarnienia według Fullera [66], która funkcjonuje w branży betoniarskiej od początku poprzedniego stulecia (Rysunek 19). Według teoretycznego podejścia, w składzie wypełniacza do betonu 75% objętości kruszywa winno stanowić kruszywo o uziarnieniu 2 - 16 mm, natomiast minimum 25% – kruszywo drobnoziarniste (piaskowe) o uziarnieniu 0 - 2 mm.



Rysunek 9 Krzywa idealnego uziarnienia wg Fullera [66].

3.3. Zastosowanie polimerobetonów

Budowlane kompozyty polimerowe, zależnie czy są to betony polimerowe, czy betony cementowe modyfikowane polimerami, mają różne zastosowania. Betony cementowe modyfikowane polimerami i mieszanki służące impregnacji powierzchni betonowych są używane głównie do prac renowacyjnych, wzmacniających i naprawczych powierzchniowych. Głównym ich zadaniem jest ochrona konstrukcji żelbetowych przed środowiskami agresywnymi czy warunkami środowiskowymi.

Betony polimerowe również są używane w szerokim zakresie zastosowań konstrukcyjnych i naprawczych. Autorzy pracy [67] wskazują na szerokie zastosowanie polimerobetonów na rynku azjatyckim pod kątem opracowania skutecznych materiałów i systemów dla utrzymania konstrukcji betonowych stosowanych w infrastrukturze cywilnej. Przykładem powszechnego zastosowania prefabrykatów z polimerobetonów są różnorakie systemy drenażowe i kanalizacyjne, które ze względu na swoją odporność zyskują na popularności. Beton polimerowy wykazuje wyższą trwałość, nawet jeśli był poddawany agresywnemu środowisku. Normalny beton cementowy szybko koroduje i rozpada się, gdy został poddany nawet krótkotrwałemu działaniu 5% kwaśnego medium, takiego jak kwas azotowy lub siarkowy. Beton polimerowy potrafi utrzymać wyższe parametry i właściwości wytrzymałościowe, gdy jest poddawany działaniu wyższych stężeń różnych kwaśnych i zasadowych mediów, zmniejszając tym samym koszty utrzymania powłok ochronnych zwykle stosowanych w takich agresywnych warunkach środowiskowych [68]. Jak udowadniają badacze, betony polimerowe poddane działaniu 5% stężenia rozcieńczonych kwasów azotowego i chlorowodorowego wykazały utratę masy mniej niż 1% i 7% utratę wytrzymałości na ścislenie, po okresie 60 dni sezonowania. Ponadto beton polimerowy

wykazał niską absorpcję wody, podczas gdy beton cementowy portlandzki wykazywał od 4 do 10% przepuszczalności.

Ze względu na dobre właściwości, prefabrykaty z polimerobetonu jak słupy, płyty, elementy konstrukcji ścian są adoptowane przez konstruktorów budynków dla wzmocnienia odporności sejsmicznej [69]. Biorąc pod uwagę obszary aktywne sejsmicznie, skala zastosowania betonu polimerowego w konstrukcjach budynków będzie mogła być niedługo liczona w milionach ton. Autorzy wskazują też inne ciekawe zastosowanie polimerobetonów tj. nawierzchnie półelastyczne stosowane na drogach o dużym natężeniu ruchu, skrzyżowaniach, przystankach autobusowych, parkingach i pasach startowych lotnisk - ze względu doskonałą odporność na koleinowanie, rozkładanie obciążeń, odporność na ścieranie. Z kolei odpowiednio skomponowany wypełniacz może nadać walory dekoracyjne i np. produkty z polimerobetonu z wypełniaczem w postaci kruszywa z marmuru mogą posłużyć do produkcji armatury np. do produkcji umywalek. Przy wysokim stopniu upakowania będą znakomicie imitować naturalny kamień przy jednoczesnym osiągnięciu dodatkowych cech odporności chemicznej i mechanicznej.

Ciągły rozwój zastosowania polimerobetonów w budownictwie i branży wykończeniowej osiąga się dzięki wskazanym przez autorów pracy [40] zaletom i trendzie w architekturze pod kątem recyklingu: wypełniacz do polimerobetonu można przygotować z odpadów takich jak popiół lotny, pył skalny, odpady z kopalni węgla, odpady szklane itp. Autorzy wskazują np. że kompozyty polimerowe i zaprawy na bazie roztworu polistyrenu ekspandowanego (EPS) zostały opracowane w celu efektywnego wykorzystania odpadów tworzyw sztucznych w Japonii.

Większość produktów z betonu polimerowego ma zwykle żywotność minimum 20 lat, w zależności od warunków ekspozycji. Polimerobeton jest uważany za bardzo wytrzymały materiał na trudne warunki środowiskowe. Tworzy zdrowe, nietoksyczne środowisko, pomimo że spoiwa polimerowe stosowane w kompozytach są toksyczne i łatwopalne przed utwardzeniem, natomiast po utwardzeniu nie stanowią one żadnego problemu środowiskowego, a dodatkowo łatwo podają się wtórnemu użyciu jako składnik wypełniacza w kolejnych generacjach. Kształtki z polimerobetonu są bardzo często stosowane jako osłona (wykończenie) krawędzi wiaduktów i mostów. Ze względu na trwałość, znakomita odporność na środowisko słone oraz stabilność kolorów, kompozyty te stanowią popularny element architektury. Polimerobetonowe osłonki na krawędzie wiaduktów pełnią też rolę praktyczną – zabezpieczają przed odpadaniem i niekontrolowanym upadkiem fragmentów betonu odrywanych od konstrukcji na skutek wietrzenia. Interesujące, technologicznie zaawansowane nowe podejście do zastosowania polimerobetonu przedstawiają autorzy pracy [70]. Wskazują na potencjał kompozytu przy budowie nośnych elementów konstrukcyjnych maszyn. Aby uzyskać sztywność korpusu polimerowego analogiczną do korpusu żeliwnego masy obydwu konstrukcji będą zbliżone (gęstość polimerobetonu jest trzykrotnie mniejsza niż żeliwa, jest on jednak materiałem słabszym mechanicznie). Jednakże jak podkreślają autorzy, zdecydowanie lepsze właściwości polimerobetonu

widoczne są w tłumieniu drgań. Logarytmiczny dekrement tłumienia jest 7÷10 razy większy niż dla żeliwa i 10÷15 razy większy niż dla stali.

Zaawansowane technologicznie i technicznie aplikacje dla kompozytów polimerobetonowych w większości przypadków wiążą się z rozwiązaniami niskoenergetycznymi i redukcją wpływu na środowisko naturalne, a uzyskane rozwiązania prezentują nie gorsze właściwości od poprzednio stosowanych. Taka też sytuacja występuje dla rozwiązań przedstawionych w publikacji [71], prezentującej zastosowanie betonu polimerowego jako materiału na izolatory dla przesyłowych sieci elektrycznych. Kompozyty jako rodzaj izolatorów zyskują wiele uwagi ze względu na swoje zalety, takie jak niski koszt, wysoka wytrzymałość mechaniczna, dobra odporność chemiczna i odporność na zamrażanie i rozmrażanie. W porównaniu do szkła i porcelany, polimerobeton jest wytwarzany w temperaturze pokojowej i zużywa znacznie mniej energii. Kolejnym, równie interesującym zastosowaniem polimerobetonów jest opracowana przez twórców pracy [72] technologia naprawy uszkodzeń i pęknięć w asfaltowych nawierzchniach drogowych. Naprawa z wypełnieniem polimerobetonem okazała się skuteczna we wszystkich temperaturach, a wytrzymałość miejsc naprawionych była wyższa niż po naprawie tradycyjnymi metodami z użyciem bitumów. Rozwiązanie to szczególnie nadałoby się do szybkiej popularyzacji w Polsce.

W kolejnej analizowanej publikacji [73], autorzy przedstawiają skalę i przykłady zastosowania polimerobetonu. PC jest wykorzystywany w bardzo wielu aplikacjach, w tym w prefabrykowanych panelach, fundamentach maszyn, tunelach kabli komunikacyjnych i elektrycznych, nakładkach na mosty i elewacjach architektonicznych. Pozycja porusza temat potencjału zastosowania materiałów pochodzących z recyklingu. Polimerobetonowe rury do mikrotunelowania (bezwykopowa budowa rurociągów podziemnych) opisane w pracy [74] charakteryzujące się wysoką wytrzymałością na ściskanie podczas budowy instalacji, to kolejny przykład zastosowania kompozytów polimerobetonowych w zaawansowanych technologicznie aplikacjach.

Beton polimerowy jako materiał konstrukcyjny jest również testowany i rozważany przez NASA w bardzo zaawansowanych aplikacjach przy planowaniu budowy siedlisk na księżycu. Jak prezentuje publikacja [75], liczne badania przedstawiają wizje projektów siedlisk księżycowych, niewiele uwagi poświęcono jednak właściwościom materiałów, które mogły by być wykorzystane do ich budowy. W ramach badań potencjalnych materiałów dla infrastruktury księżycowej stwierdzono, że beton polimerowy stanowi najbardziej wykonalne podejście do początkowej infrastruktury. Pozaziemskie zastosowanie materiałów z grupy kompozytów budowlanych staje się przedmiotem wielu analiz. Autor pracy [76] wskazuje na możliwość potencjalnego transferu powszechnych technologii znanych na ziemi do zastosowania na Księżycu czy Marsie.

Biorąc pod uwagę zakres i potencjał zastosowania betonów polimerowych na podstawie niewielkiego wycinka przytoczonych aplikacji należy jednoznacznie podkreślić, że kompozyty te będą mieć niemal nieograniczone zastosowanie, dodatkowo wykorzystując całą gamę surowców odpadowych. W obszarze Unii Europejskiej, ze względu na przyszłe koszty emisji CO₂ dotyczące

produkcji cementu (emisja ze spalania paliw oraz z kalcynacji węgla wapnia), prefabrykacja z kompozytów polimerobetonowych, zwłaszcza z wykorzystaniem odpadów, będzie znacząco wzrastać.

Prezentowane powyżej aplikacje stanowią o możliwościach zastosowania betonów żywicznych. Bardzo interesującym aspektem rozwoju technologii są nowe badania i osiągnięcia wykorzystujące nanotechnologię do produkcji nowej generacji polimerobetonów o doskonałych parametrach wytrzymałościowych na rozciąganie czy możliwość połączenia polimerobetonów i polimerów wzmocnionych włóknami w celu wytworzenia nowej klasy konstrukcji oraz nowych badań i rozwoju w zakresie druku 3D z polimerobetonów. Rozwój technologii betonów polimerowych zapewnia niemal nieograniczone możliwości zastosowania. Właściwości betonów żywicznych i ich potencjał rozwoju powodują, że wachlarz zastosowań można w zasadzie uznać za niemal nieskończony.

3.4. Wykorzystanie materiałów odpadowych jako napełniaczy w technologii polimerobetonów

Wykorzystanie szerokorozumianego recyklingu i zastosowanie technologii pozwalających na wielkoskalowe, przemysłowe zagospodarowanie odpadów jest nie tyle modnym trendem co koniecznością. Rosnące wyzwania klimatyczne i świadomość ograniczonych nieodnawialnych zasobów naturalnych, stworzyły nowy trend w projektach konstrukcyjnych, w tym budowlanych, polegający na adaptacji rozwiązań technologicznych niosących zredukowane obciążenie dla środowiska, w myśl koncepcji zrównoważonego rozwoju. Powyższe założenia to między innymi gospodarka obiegu zamkniętego (Rysunek 10).



Rysunek 10 Schemat Gospodarki Obiegu Zamkniętego dla odpadów [77].

Obecnie funkcjonujący, konwencjonalny model gospodarki koncentruje się na podejściu wykorzystania zasobów naturalnych, produkcji, użytkowania, a następnie utylizacji powstałych odpadów, bardzo często w postaci składowania na wysypiskach. Ekonomia cyrkularna [77] z kolei wskazuje na potencjał do przekształcania zużytych, wyeksploatowanych dóbr lub odpadów przez ich przetworzenie, ponowne wykorzystanie, wprowadzenie z powrotem do obiegu w najlepszy możliwy sposób i generowanie z nich przychodów, z jednoczesną ochroną naturalnych zasobów. Gospodarka odpadami stałymi stanowi trudne wyzwanie na całym świecie, zwłaszcza w krajach rozwiniętych i wschodzących. Jest ono potęgowane postępowaniem przemysłowym i gwałtownym rozwojem m.in. budownictwa. Cel ograniczenia śladu węglowego, zmniejszenia emisji dwutlenku węgla i ograniczenia składowisk odpadów zwiększył zainteresowanie badaczy w tym sektorze m.in. zastosowaniem betonu polimerowego.

Materiały odpadowe z przemysłu stalowego są bogate w zasoby wapnia i krzemionki, które są ważne dla produkcji różnych krzemianów, a także mineralogicznych form krzemianu wapnia, które z powodzeniem można zastosować jako wypełniacze. Łuska ryżowa i wyciżyny z trzciny cukrowej są przykładami odpadów biomasy, które można przekształcić w popioły, zawierające około 80-90% amorficznej krzemionki. W przypadku betonu polimerowego ten amorficzny rodzaj krzemionki zastępuje surowce naturalne. Powszechnie wiadomo, że materiały odpadowe, takie jak popioły lotne z elektrowni, mają doskonałe właściwości pucolanowe i są zastępstwem dla 30% masy pierwotnego wsadu w produkcji cementu. Co więcej, popiół lotny jest wykorzystywany jako materiał budowlany dzięki procesowi zwanemu geopolimeryzacją (wytwarzanie geopolimerów; popioły w geopolimerach - patrz rozdział 2.3). Autorzy pracy [77] uwypuklają jak ważna jest strategia ponownego wykorzystania odpadów przemysłowych. Przedstawiają model do opracowania materiałów budowlanych, które zmniejszają emisję CO₂ poprzez zagospodarowanie odpadów zamiast wykorzystywać surowce wapienne czy dolomitowe przy obróbce termicznej - kalcynacji lub spiekaniu. Przemawiają za wykorzystaniem polimerobetonu jako czołowego materiału do zrównoważonego rozwoju infrastruktury budowlanej. Przedstawili nawet model obiegu zamkniętego dla tej grupy materiałów (Rysunek 11).



Rysunek 11 Schemat Gospodarki Obiegu Zamkniętego dla polimerobetonów [77].

Interesujące spostrzeżenia prezentują autorzy prac [78,79,80,81], w których wskazują na kompozyty zawierające odpady lub produkty uboczne, takie jak popioły, popioły lotne, pył perlitowy, odpady szklane i pył mineralny jako potencjalne wypełniacze, zgodnie z zasadami gospodarki obiegu zamkniętego. Jednoznacznie podkreślają, że istnieje luka badawcza w zakresie właściwości mechanicznych w perspektywie starzenia i trwałości strukturalnej kompozytów betonowych opartych na takich wypełniaczach, zwłaszcza odpadach szklanych. Z kolei z badań prezentowanych w pracy [82] wynika, że możliwości tworzenia kompozytów z wykorzystaniem odpadów czy surowców wtórnych są niemal nieskończone. Autorzy zbadali możliwość zastąpienia kruszyw naturalnych pyłem tartacznym i rozdrobnionymi odpadami PET. W konsekwencji otrzymano lekkie betony polimerowe. Z kolei rozdrobniony pył poprawił znacząco urabialność. Dla niektórych składów wypełniacza, wytrzymałość na ścislenie otrzymanego betonu polimerowego była porównywalna jak w przypadku kompozytu referencyjnego z kruszyw naturalnych, a wszystkie wartości wytrzymałości na ścislenie były zbliżone do wytrzymałości mieszanki kontrolnej. Badania wykazały, że różne odpady mogą być stosowane jako zamiennik kruszyw w betonie polimerowym, oszczędzając w ten sposób naturalne kruszywa i zużywając odpady.

Ze względu na rozwój zastosowania polimerobetonów, niejednokrotnie badacze usiłują osiągnąć konkretne parametry. Publikacja [83] prezentuje wysiłki badaczy pod kątem zastosowania jako wypełniacza granulatu z odpadów z opon i możliwości uzyskania zwiększonej odporności na zginanie. Uzyskane wyniki wskazały, że zastąpienie kruszywa naturalnego cząstkami opon spowodowało znaczny wzrost wytrzymałości na zginanie i plastyczności betonu, a także lepszą zdolność tłumienia drgań kosztem znacznego zmniejszenia parametrów wytrzymałości na ścislenie, zginanie i rozciąganie. Jednak takie badania wskazują o możliwości uzyskania specyficznych parametrów dla dedykowanych

zastosowań w zależności od zastosowanego wypełnienia. Szeroko zakrojone badania w kierunku opracowania lekkiego kompozytu polimerowego prezentuje zespół badaczy w pracy [84] poprzez formułowanie proporcji mieszanki nienasyconego polimeru i hybrydowego wypełniacza z odpadów stałych (np. popiołu lotnego, tworzyw sztucznych z recyklingu i miękiszu gumowego z recyklingu opon). Optymalnie dobrany skład różnych frakcji objętościowych płatków PET, miękiszu gumowego i popiołu lotnego oraz ich hybrydowych kombinacji może powodować wysoką wytrzymałość na ściskanie przy jednoczesnym utrzymaniu gęstości polimerobetonu poniżej 1850 kg/m^3 .

Odpady to nie tylko uboczne produkty powstałe syntetycznie w procesach technologicznych, ale też pozostałości po użyciu surowców naturalnych. W pracy [85] przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla polimerobetonu przygotowanego z żywicą epoksydową i dodatkiem odpadów z obróbki marmuru w dwóch postaciach: proszku marmurowego jako mikrowypełniacza i grubszych odpadów marmurowych jako kruszywa. Obróbka kamienia naturalnego generuje ogromne ilości niewykorzystanego surowca naturalnego, głównie w formie odpadów po skrawaniu. Tymczasem połączenie pyłu i grubszych ścinków mogących pełnić rolę kruszywa pozwala na uzyskanie powierzchni i elementów dekoracyjnych, i o ile marmur jest wrażliwy na substancje chemiczne i barwiące, to wykonany z niego kompozyt żywiczny już nie.

W konstrukcji kompozytów polimerowych próbuje się również wykorzystać trudne odpady tzw. twardego plastiku z różnych urządzeń elektronicznych (e-odpady), zwłaszcza monitorów i drukarek [86]. Główną wykorzystywaną cechą w tym przypadku jest adhezja żywicy pozwalająca na stworzenie spójnej struktury. Nawet jeśli osiągnięte w ramach prezentowanych badań (co nie przesądza jeszcze o trendzie globalnym) parametry wytrzymałościowe są znacznie niższe od tych uzyskanych z wypełniaczami z kruszyw mineralnych to ich zastosowanie również jest możliwe.

Rozważając aspekt recyklingu w sensie zastosowania odpadu jako składnika w polimerobetonach, należy też wspomnieć o żywicach stanowiących kosztocłonny składnik kompozytu. Recykling w zakresie betonów polimerowych może dotyczyć nie tylko kompozycji wypełniacza, ale również lepiszcza. Badacze ze Stanów Zjednoczonych w publikacji [87] opisują technologię wytworzenia żywicy z odpadów typu PET, które są zbierane i poddawane recyklingowi. Odpady są depolimeryzowane przy użyciu etylenu, propylenu lub glikolu neopentylowego. Powstałe produkty składają się z oligomerów i monomerów, i są poddawane reakcji z nienasyconymi kwasami dwuzasadowymi lub bezwodnikami, tworząc ponownie nienasycone żywice poliestrowe. Do uzyskanych w ten sposób żywic dodaje się różne dodatkowe składniki w celu nadania żywicy określonych właściwości takich jak elastyczność lub sztywność. Nienasycone żywice poliestrowe oparte na recyklingu PET mogłyby być wykorzystywane do produkcji dobrej jakości betonu polimerowego przy niższym koszcie wytworzenia kompozytu. Takie rozwiązanie, biorąc pod uwagę dostępność odpadów typu PET, wpłynęłoby znacząco na wzrost zastosowania polimerobetonu. W tym miejscu należy podkreślić, że m.in. polska firma Erg-Chemical z Pustkowa od kilkunastu lat produkuje żywice

poliesterowe z udziałem odpadów PET. Jednak całkowite zastąpienie nowych surowców lepiszcza modyfikowanymi odpadami znacząco podniosłoby konkurencyjność polimerobetonów.

3.5. Motywacja do podjęcia badań

Motywacją do podjęcia badań była chęć opracowania sposobu zagospodarowania popiołów dennych fluidalnych po produkcji energii elektrycznej jako wartościowego komponentu materiałowego. Węgiel jest nadal wykorzystywany jako główne źródło energii na całym świecie. Szacowana ilość zużywanego rocznie węgla energetycznego wzrośnie w przeliczeniu na energię pierwotną do 4032 Mtoe w 2035 roku. Daje to przewidywany ciągły napływ popiołu przez co najmniej dwie dekady. Przy wdrożeniu technologii wykorzystującej popiół nawet zakończenie bieżącej generacji nie musi oznaczać ograniczeń, ze względu na gigantyczne zasoby popiołu zalegające na hałdach. W takiej perspektywie, rozwój technologii przemysłowego zagospodarowania popiołu jest jak najbardziej uzasadniony, w szczególności pod kątem globalnego podejścia do ochrony środowiska i gospodarki obiegu zamkniętego.

Przeprowadzona analiza stanu wiedzy wskazuje, iż występuje luka badawcza w zakresie zastosowania popiołów dennych fluidalnych jako substytutu kruszyw naturalnych w betonach polimerowych. Idea kompozycji wypełniacza jest zatem nowatorska i warta potwierdzenia. W trakcie prowadzenia badań pojawiła się w 2022 roku jedna publikacja badaczy z Malezji [19] wskazująca możliwości wykorzystania popiołów dennych jako wypełniaczy w betonach polimerowych z lepiszczem z żywic epoksydowych, co jedynie potwierdza, że obszar rozwoju technologii polimerobetonów z wypełniaczem w postaci popiołów dennych jest interesujący i rozwojowy.

Zamierzenie badawcze łączy cel technologiczny, tj. wytworzenie betonu polimerowego opartego na odpadach przemysłowych, czyli również Gospodarkę Obiegu Zamkniętego z aspektem ekologicznym dotyczącym redukcji wykorzystania nieodnawialnych zasobów naturalnych. Zgodnie z raportami przygotowanymi przez stowarzyszenia producentów kruszyw (Polski Związek Producentów Kruszyw [88]), odnawialność zasobów, czyli udostępnianie nowych złóż w Polsce jest na zadawalającym poziomie powodującym zapewnienie właściwego poziomu podaży, natomiast jest to bardziej utrudnione ze względu na obowiązujące regulacje i opór społeczny odnośnie skutków eksploatacji górniczej, a eksploatowane obecnie zasoby będą drastycznie się kurczyć w kolejnych kilkunastu latach. Również same produkty uboczne po procesach termicznych coraz szerzej są postrzegane jako surowce a nie tylko uciążliwe odpady które magazynuje się w składowiskach i poddaje wątpliwej rekultywacji poprzez jedynie przykrycie warstwą gleby i usiłowanie pokrycia szatą roślinną. Rozwiązanie tego problemu jest np. wdrażane w Stanach Zjednoczonych, gdzie stosowne regulacje wymuszają przemysłowe zagospodarowanie popiołów ze wszystkich składowisk i ich całkowitą likwidację [89]. Należy przypuszczać, że podobne rozwiązania zostaną niebawem zaimplementowane w krajach Unii Europejskiej by zredukować obciążenie środowiska i jednocześnie chronić nieodnawialne zasoby naturalne. Idea ekonomii cyrkularnej jest też prezentowana w wielu publikacjach zwracających uwagę

na aspekt antropresji [15,16,17] składowisk w długiej perspektywie, niejednokrotnie znacznie przekraczającej okres funkcjonowania podmiotu, który te odpady wytworzył. Gospodarcze wykorzystanie ubocznych produktów spalania na przykładzie Grupy Tauron potwierdza powyższy trend, przy czym obecny, główny kierunek dla popiołów dennych to głęboka zabudowa np. pod drogami, niwelacje czy wypełnianie wyrobisk po eksploatacji węgla [90]. Podstawowym czynnikiem jest w tym wypadku cena surowca. Opracowanie technologicznie zaawansowanego zastosowania popiołów dennych jest zatem uzasadnione, tym bardziej że jak wskazuje wiele publikacji i badań [45] odpowiednio przetworzone, zużyte betony polimerowe mogą stanowić uzupełnienie składu wypełniacza dla kolejnych betonów polimerowych w niemal nieskończonym cyklu.

4. Cel i zakres pracy

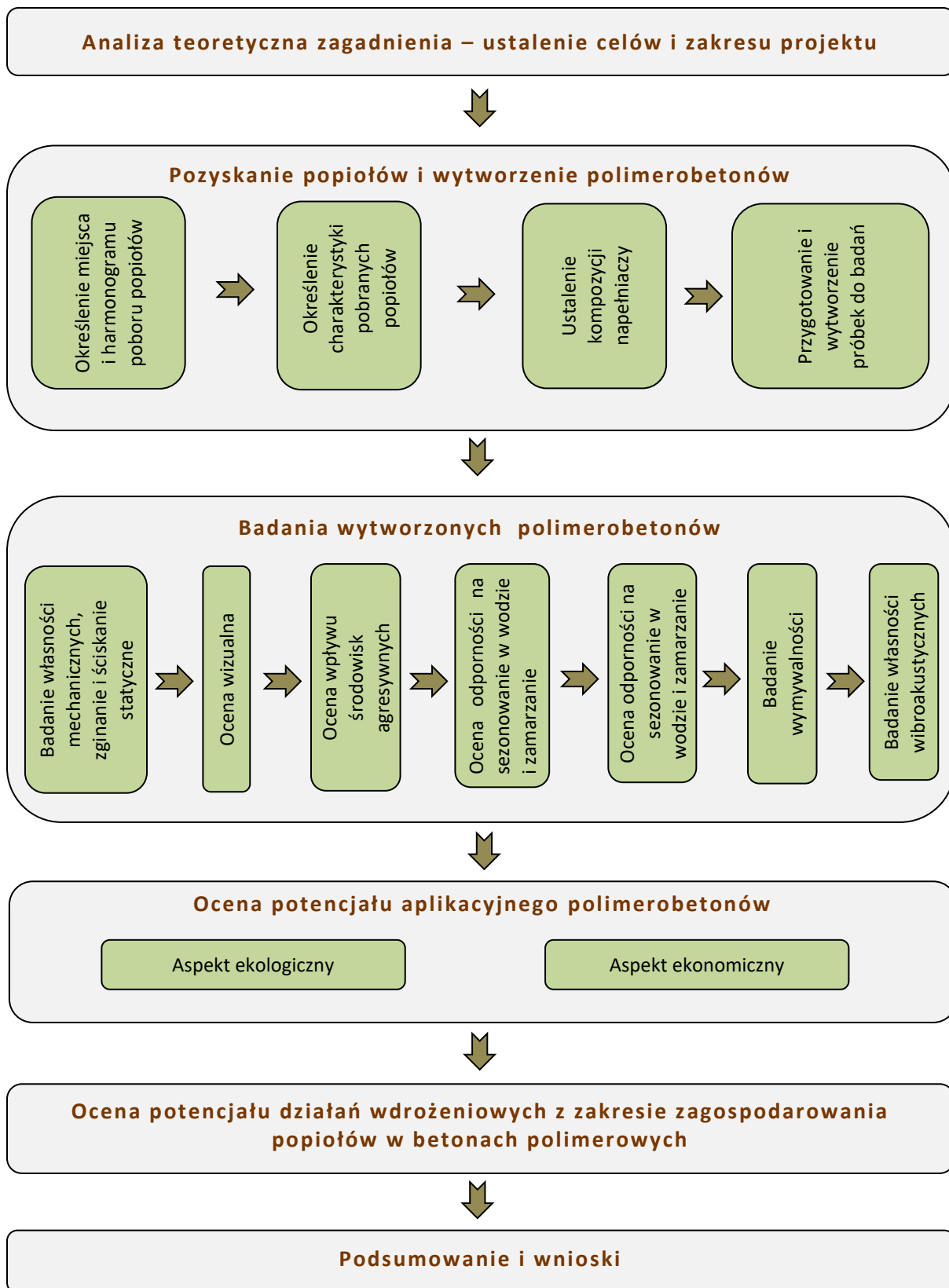
Celem naukowym projektu doktorskiego jest określenie możliwości wytwarzania technicznie wartościowych polimerobetonów z wykorzystaniem napełniaczy w postaci dennych popiołów fluidalnych, stanowiących uboczne produkty spalania węgla kamiennego w elektrowniach.

Celem wdrożeniowym projektu doktorskiego jest określenie możliwości i ustalenie warunków użycia popiołów dennych z elektrowni należących do Grupy Tauron jako napełniaczy do polimerobetonów.

Zakres pracy obejmuje trzy zasadnicze etapy:

1. Pozyskanie popiołów dennych z trzech elektrowni Grupy Tauron i wytworzenie na ich bazie polimerobetonów. Podczas procesu wytwarzania polimerobetonów oceniono technologiczność tego procesu i wpływ na nią stosowania popiołów. Etap ten kończy się przygotowaniem pogrupowanego zestawu polimerobetonowych próbek do badań.
2. Badania wytworzonych polimerobetonów zawierających popioły denne pod kątem wybranych właściwości mechanicznych, fizycznych i akustycznych. Badania ukierunkowano na możliwość oceny technicznej przydatności badanych polimerobetonów i określenia zakresu tejże przydatności.
3. Ocena potencjału aplikacyjnego polimerobetonów zawierających popioły denne jako całość lub część faz wypełniających. Ocena została przeprowadzona w oparciu o wyniki uzyskane w ramach badań i jej zakres obejmuje zarówno ujęcie ogólne, jak i możliwości wdrożenia systemu przetwarzania odpadowych dennych popiołów energetycznych w ramach Grupy Tauron.

Częścią zwińczającą pracę jest podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań i analiz. Całościowy plan projektu doktorskiego przedstawiono na schemacie blokowym (Rysunek 12).



Rysunek 12 Schemat blokowy prezentujący plan projektu doktorskiego

5. Popioły denne użyte do badań

5.1. Harmonogram, miejsca oraz sposób pobierania próbek surowców.

Popioły na potrzebę projektu doktorskiego pozyskano z dwóch elektrowni produkujących energię elektryczną w ramach Grupy Tauron, należących do spółki Tauron Wytwarzanie [91] oraz jednej ciepłowni przynależnej do spółki Tauron Ciepło [92]. Sorbenty wapienne używane w tych zakładach i stanowiące komponent popiołów dennych powstają w Kopalni Wapienia Czatkowice, również należącej do Grupy Tauron. Popiół do badań został pozyskany z kotłów fluidalnych pracujących w:

- Elektrowni Łagisza w Będzinie. Wyposażona w jeden blok z kotłem fluidalnym w technologii nadkrytycznej o mocy elektrycznej 460 MWe, z suchą, wapienną metodą odsiarczania, paliwo stanowi węgiel kamienny. Elektrownia pełni również funkcję ciepłowniczą, dostarczając w okresie grzewczym ciepło systemowe o mocy około 300 MWt.
- Elektrowni Jaworzno II w Jaworznie. Zabudowane są w niej dwa kotły fluidalne o mocy 190 MWe i 321 MWt każdy. Również w tej elektrowni odsiarczanie prowadzi się metodą suchą wapienną.
- Elektrociepłowni Katowice. Posiada ona blok ciepłowniczy z kotłem fluidalnym węglowym o mocach zainstalowanych 135 MWe/180 MWt. Proces oczyszczania spalin metodą suchą wapienną.

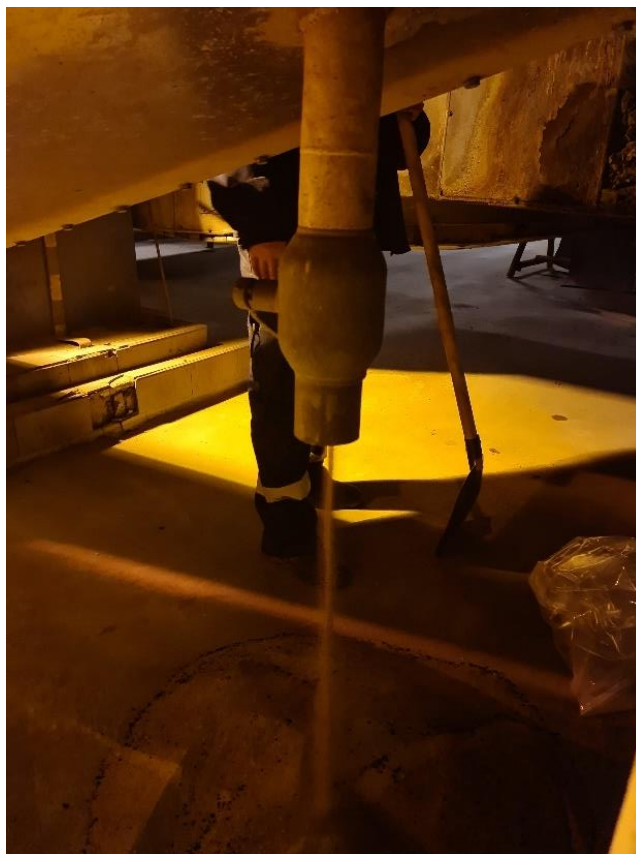
Typując jednostki wytwórcze, z których popioły zostały przeznaczone do badań w projekcie, brano pod uwagę ich specyfikę oraz potencjał funkcjonowania w dalszej perspektywie, czyli dostępność popiołów dennych. Najnowsza z nich elektrownia Łagisza posiada nowoczesny kocioł o wyższej sprawności od pozostałych i jest prawdopodobne jej funkcjonowanie co najmniej do końca lat trzydziestych obecnego stulecia. Kolejna to elektrownia Jaworzno II, jej specyfika to technologiczne połączenie z nowym blokiem 910 MW, co z kolei implikuje prawdopodobieństwo wieloletniej eksploatacji łącznie z nowym blokiem. Z przyczyn technicznych (ciągłe awarie "wieku dziecięcego", ustalanie finalnego składu paliwa dla bloku) do badań nie pobierano popiołu z nowego bloku. Ostatnia wytypowana jednostka to elektrociepłownia Katowice, największa spośród przynależnych do Spółki Tauron Ciepło. O tym wyborze przesądziła chęć porównania pod względem pozyskanego popiołu elektrowni systemowych z typową elektrociepłownią. Dodatkowo jednostka ta nie zostanie zlikwidowana nawet w dalszej przyszłości, ze względu na produkcję ciepła, natomiast istnieje prawdopodobieństwo jej modernizacji.

Pierwotnym założeniem projektu było przeznaczenie do badań popiołów dennych surowych, to znaczy w stanie, w jakim wychodzą z kotła, bez kruszenia, klasyfikacji itp. To założenie uległo w trakcie realizacji projektu rzeczowym modyfikacją, co jest opisane dalej. W każdej z jednostek próbki do badań zostały pobrane z przenośników zgrzeblowych, które stanowią stały punkt układu transportowego dla popiołu dennego we wszystkich kotłach. Rysunek 13 przedstawia miejsce poboru próbki w elektrowni

Jaworzno II. Odpowiedni króciec zamontowany w dnie przenośnika zgrzeblowego służy do poboru próbek w celu okresowego badania parametrów w Laboratorium Centralnym Tauron.

W czasie trwania projektu popioły na jego potrzebę zostały pobrane trzykrotnie (w dalszej części pracy będzie używane określenie "trzy iteracje"), każdorazowo w ilości ok 50 kg. Ze względu na przyjęty harmonogram badań w pierwszej iteracji testów próbkę popiołu pobrano w lutym 2021 ze wszystkich trzech jednostek wytwórczych. W tym okresie ze względu na model obciążenia i pracę w układzie kogeneracji obciążenie jednostek było na poziomie zbliżonym do optymalnego. Kogeneracja to równoczesne wytwarzanie ciepła i energii elektrycznej w jednym procesie technologicznym zapewniające wzrost sprawności energetycznej i prowadzące do znacznie mniejszego zużycia paliwa niż w procesach rozdzielonych. Dla kolejnych iteracji testów pobrano popiół denny jedynie z elektrowni Łagisza. Decyzja ta wyniknęła z przyczyn merytorycznych – przeprowadzone badania wykazały jednoznacznie, że różnice w uzyskiwanych wynikach dla popiołów z trzech źródeł nie były statystycznie istotne co jest wykazane w dalszej części pracy. Ograniczenie ilości powtórzeń wszystkich czynności i uproszczenie matrycy wyników znacząco uprościło realizację projektu.

Kolejne próbki popiołów dennych pobrano z elektrowni Łagisza odpowiednio w 2022 i 2023 roku. Podjęto też decyzję o zastosowaniu popiołu w całym spektrum ziarnowym bez obróbki mechanicznej, która często jest stosowana w celu poprawy i ujednorodnienia potencjalnego kruszywa [93], co wiąże się z wprowadzeniem znaczącego dodatkowego kroku technologicznego i podraża proces. W badanym przypadku założono minimalizację złożoności procesu oraz minimalizację kosztu potencjalnego wdrożenia popiołu jako komponentu materiałowego do działań przemysłowych.



Rysunek 13 Miejsce poboru próby z przenośnika zgrzeblowego – elektrownia Jaworzno II.
Opracowanie własne.

Kompozycja wypełnienia dla betonu polimerowego miała zawierać oprócz popiołów dennych, również kruszywa wapienne (skały osadowe węglanowe) w celu uzyskania lepszych parametrów wytrzymałościowych. Popiół miał stanowić tylko część wypełnienia. Kruszywa wapienne uzyskano z Kopalni Wapienia Czatkowice należącej do Grupy Tauron.

Jako bazowy surowiec wskazane zostało kruszywo 2- 8 mm. Kruszywa te są wytwarzane zgodnie z normami PN-EN 12620 „Kruszywa do betonów”. Na podstawie analizy literatury [53,54] wybrany został mikrowypełniacz w formie mielonego węgla wapnia wytworzonego w Kopalni Wapienia Czatkowice. Produkt ten stanowi sorbent do metody mokrej odsiarczania spalin jak też wypełniacz do zapraw betonowych i budowlanych. Mielony wapień jest wytwarzany zgodnie z normą EN 13139:2002 „Kruszywa do zaprawy”. Podobnie jak wymienione wyżej kruszywo, cechuje się stałymi parametrami fizykochemicznymi i wysoka powtarzalnością parametrów granulometrycznych. Komponenty zostały pobrane ze stożka magazynowego i sezonowane w laboratorium zakładowej kontroli produkcji dla osiągnięcia wilgotności względnej otoczenia. Należy podkreślić, że zarówno kruszywa jak też wypełniacz zostały dobrane w taki sposób, by nie wprowadzić parametru zmienności do badanych kompozycji betonu polimerowego.

Jako lepsze dla wytworzenia betonów polimerowych (inaczej – osnowa wytwarzanych kompozytów) w ramach projektu wybrana została żywica poliestrowa która przede wszystkim jest

dostępna w konkurencyjnej cenie w stosunku do innych typów żywic. Poza tym, bardzo dobrze łączy się z komponentami mineralnymi, jest technologicznie funkcjonalna – da się łatwo kontrolować i ustalać czas jej sieciowania, w związku z czym jest najczęściej stosowanym lepiszczem w polimerobetonach.

5.2. Charakterystyka ziarnowa i chemiczna surowców dla kompozycji wypełniacza betonu polimerowego

Krzywe składu ziarnowego

Wyznaczenie krzywych ziarnowych oraz udziału poszczególnych frakcji dla składników napełniających polimerobetonu przeznaczone do badań zostało wykonane w Laboratorium Zakładowej Kontroli Produkcji w Kopalni Wapienia Czatkowice w Krzeszowicach.

Klasyfikacja została wykonana na przesiewaczu laboratoryjnym AS 200 firmy RETCH (Niemcy). Parametry przesiewu (amplituda i czas) dobrano jak dla badań kruszyw naturalnych, zgodnie z normą [94].



Rysunek 14 Przesiewacz laboratoryjny Retsch AS 200. Opracowanie własne

Fracje grysowe w popiele tj. te o uziarnieniu większym od 2 mm poddano ocenie makroskopowej, między innymi pod kątem występowania ziaren o znikomej odporności na rozkruszanie (możliwość rozkruszenia w palcach). Stwierdzono pomijalnie małą (pojedyncze ziarna lub brak w badanej próbce) zawartość ziaren kruchych.

Rysunek 15 przedstawia makroskopowe zdjęcia frakcji popiołu dennego z elektrowni Łagisza. Widać na nich poszczególne frakcje ziarnowe uzyskane na granicach podziałowych „d” odpowiednio #12mm, #8 mm, #6,3 mm, #4 mm, #2 mm, #1,25 mm.



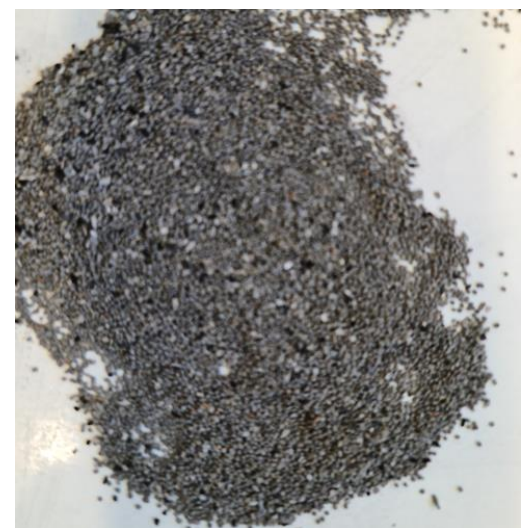
$d > 12 \text{ mm}$



$8 \text{ mm} < d < 12 \text{ mm}$



$6,3 \text{ mm} < d < 8 \text{ mm}$



$4 \text{ mm} < d < 6,3 \text{ mm}$



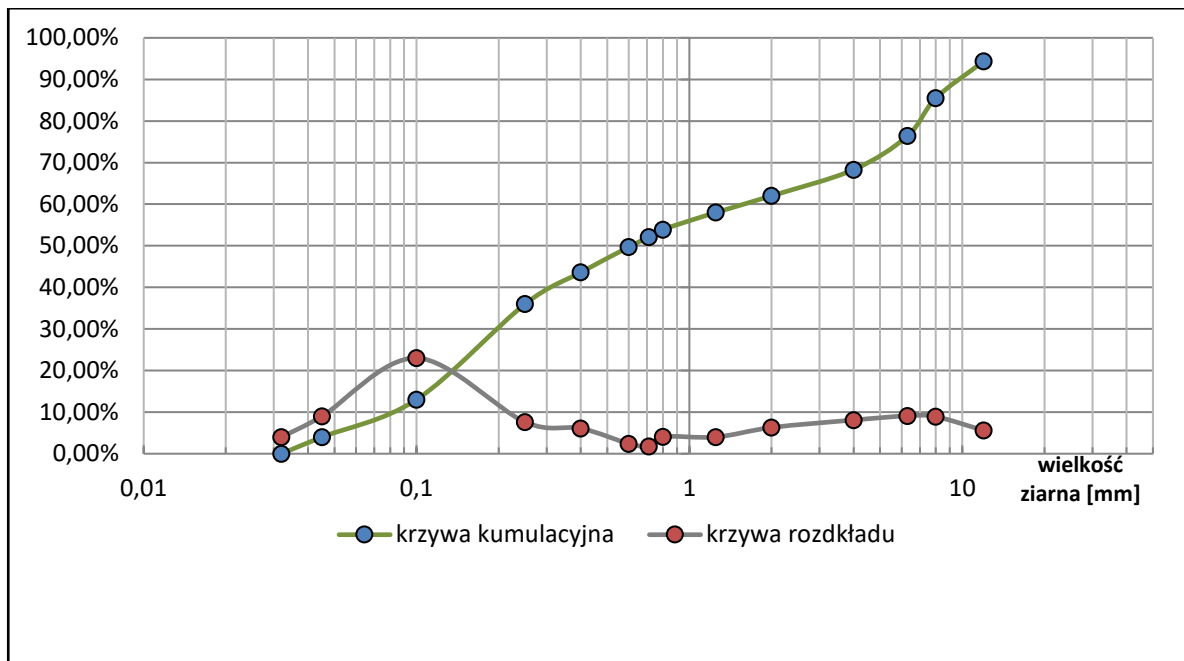
$2 \text{ mm} < d < 4 \text{ mm}$



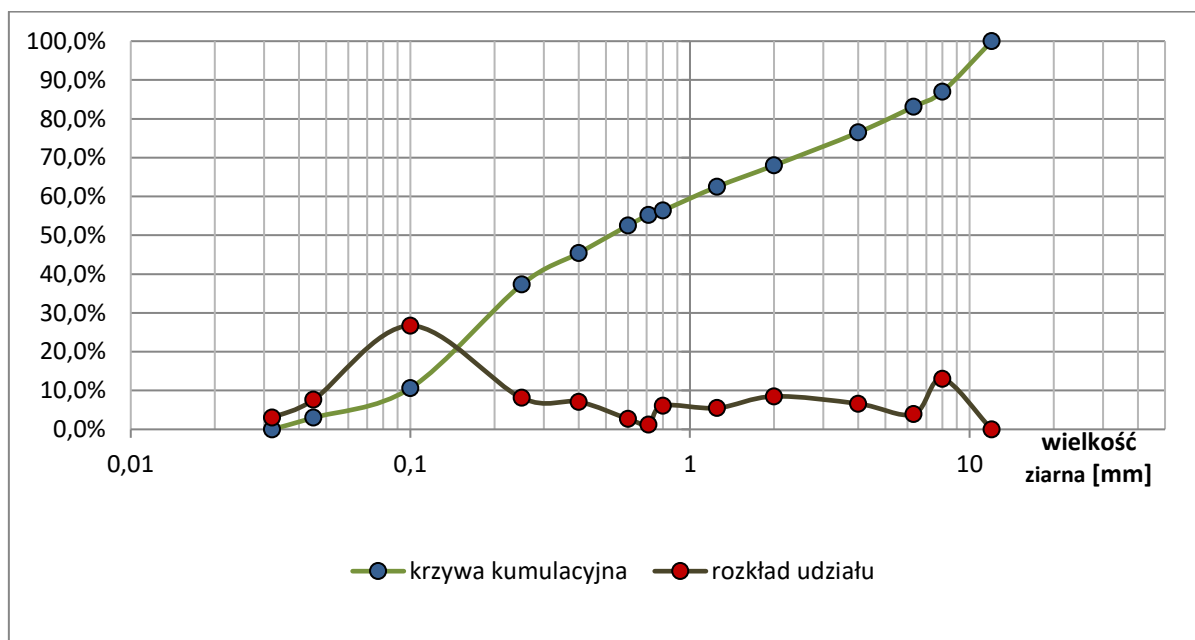
$1,25 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$

Rysunek 15 Popiół denny w podziale na przedziały ziarnowe. Opracowanie własne

Badanie krzywej ziarnowej popiołu z elektrowni Łagisza wykonano dla dwóch próbek, w celu oceny powtarzalności. Rysunek 16 i Rysunek 17 prezentują otrzymane krzywe uziarnienia. Skład ziarnowy popiołu wskazuje na znaczny udział frakcji piaskowych poniżej 0,1 mm, niemniej ponad 40% udziału stanowią frakcje, które można zakwalifikować jako grysowe, z 6% udziałem ziaren powyżej 12 mm.



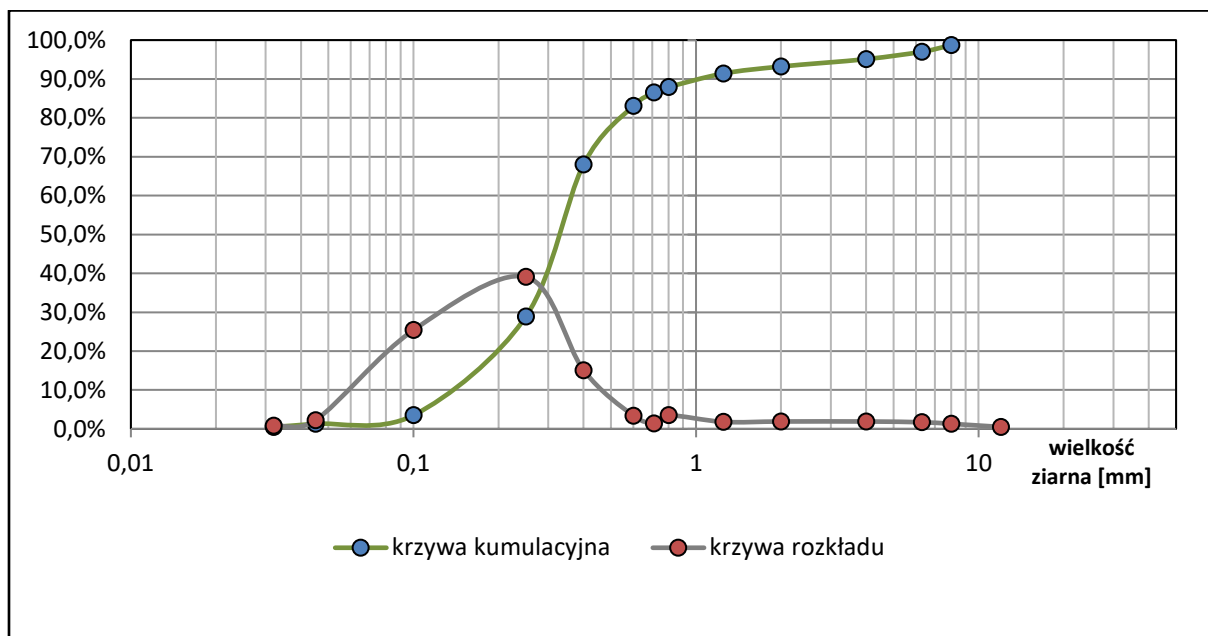
Rysunek 16 Krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbkę nr 1. Opracowanie własne



Rysunek 17 Krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbkę nr 2. Opracowanie własne

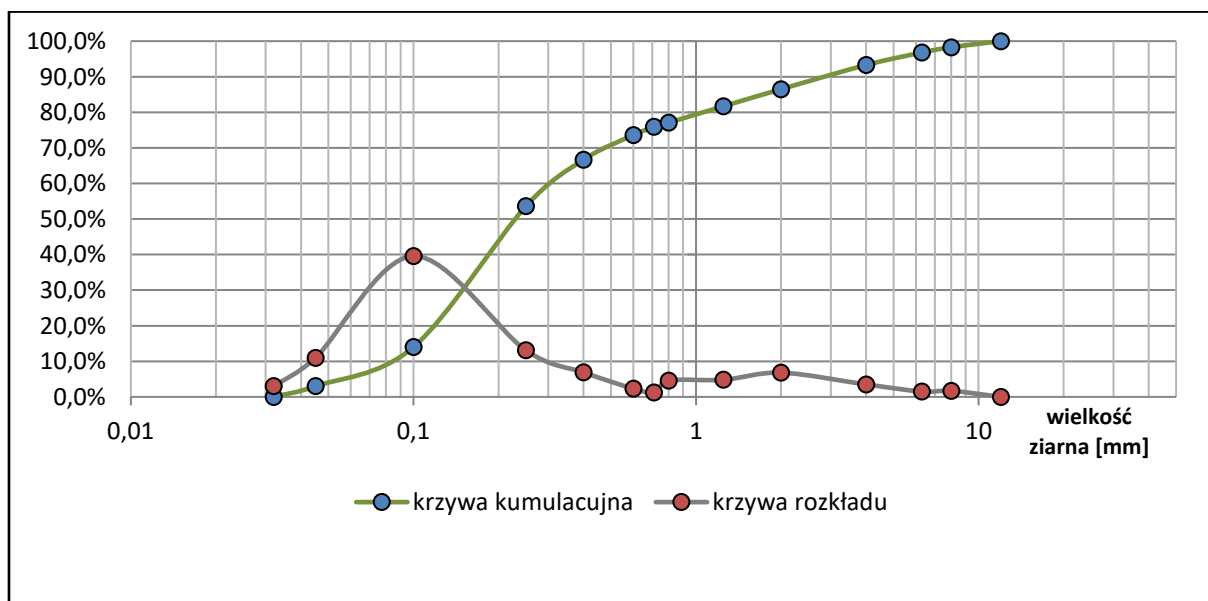
Ponowne badanie uziarnienia popiołu z elektrowni Łagisza dla próbki nr 2 wykazało powtarzalność krzywej składu ziarnowego.

W przypadku popiołu z Elektrowni Jaworzno II badanie uziarnienia wykonano dla jednej próbki. Krzywa ziarnowa popiołu z tej jednostki (Rysunek 18) składa się w ponad 90% z frakcji piaskowych, przy czym udział ziaren powyżej 8 mm jest poniżej 1,5 %.



Rysunek 18 Krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Jaworzno II. Opracowanie własne

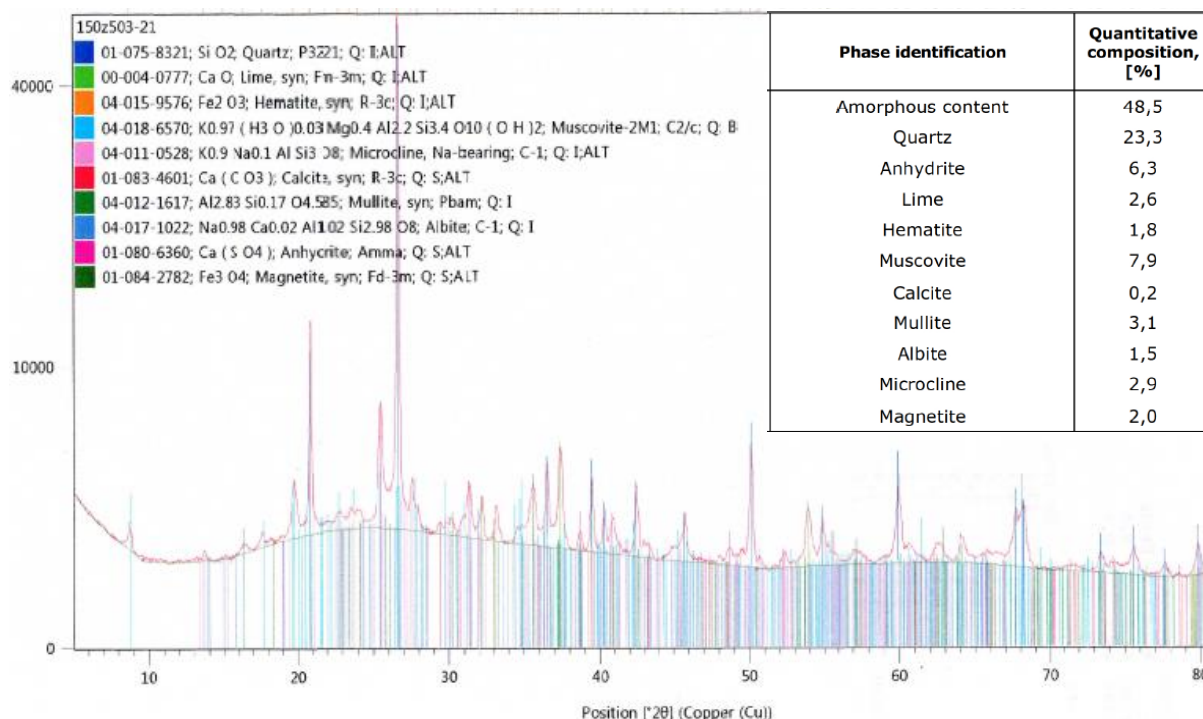
Również w przypadku popiołu z Elektrociepłowni Katowice badanie uziarnienia wykonano tylko dla jednej próbki. Popioły z elektrociepłowni również charakteryzują się stosunkowo niewielkim, ok. 18% udziałem frakcji grysowych. W tym przypadku ziaren powyżej 4 mm jest niespełna 7% (Rysunek 19).



Rysunek 19 Krzywa ziarnowa popiołu z Elektrociepłowni Katowice. Opracowanie własne

Badanie składu fazowego popiołów

Badanie składu fazowego popiołów wykonywano w Laboratorium Centralnym Tauron Wytwarzanie. Rysunek 20 prezentuje reprezentatywny wynik badania składu fazowego dla popiołu z elektrowni Łagisza wraz z identyfikacją minerałów.



Rysunek 20 Skład fazowy popiołu z elektrowni Łagisza. Źródło: Laboratorium Tauron Wytwarzanie

Parametry chemiczne popiołów

Ze względu na potencjalne zastosowanie popiołów generowanych w Grupie Tauron, Laboratorium centralne Tauron Wytwarzanie prowadzi badania ich składu chemicznego. Okresowo popioły są badane pod kątem zawartości między innymi metali ciężkich i np. związków siarki. Uzyskane zestawy wyników dla popiołów z trzech jednostek pokazano w Tabeli 6-7.

Tabela 6 Badania składu chemicznego – popiół z Elektrowni Łagisza. Źródło Laboratorium Tauron Wytwarzanie

Parametr	Jednostka	Wynik
Gęstość nasypowa	kg/dm ³	1,42
Chlorki	ppm	14,04
Siarczyny	ppm	1734
Sód	ppm	8,7
Potas	ppm	4,7
Cynk	ppm	0,02
Kadm	ppm	0,005
Olów	ppm	0,02
Miedź	ppm	0,02
Nikiel	ppm	0,02

Chrom	ppm	0,02
Siarczki	ppm	1,33
pH		12

Tabela 7 Badania składu chemicznego - popiół z Elektrowni Jaworzno II. Źródło Laboratorium Tauron Wytwarzanie

Parametr	Jednostka	Wynik
Gęstość nasypowa	kg/dm ³	1,49
Chlorki	ppm	9,09
Siarczyny	ppm	123
Sód	ppm	1,43
Potas	ppm	2,25
Cynk	ppm	0,007
Kadm	ppm	nw
Olów	ppm	nw
Miedź	ppm	0,001
Nikiel	ppm	0,001
Chrom	ppm	0,005
Siarczki	ppm	0,218
pH		11.9

Tabela 8 Badania składu chemicznego – popiół z Elektrociepłowni Katowice. Źródło Laboratorium Tauron Wytwarzanie

Parametr	Jednostka	Wynik
Gęstość nasypowa	kg/dm ³	1,47
Chlorki	ppm	7,67
Siarczyny	ppm	181
Sód	ppm	3,81
Potas	ppm	3,96
Cynk	ppm	0,006
Kadm	ppm	nw
Olów	ppm	0,0008
Miedź	ppm	0,003
Nikiel	ppm	0,001
Chrom	ppm	0,0009
Siarczki	ppm	0,015
pH		11,8

Kruszywo mineralne

Jako zasadnicze kruszywo wzmacniające zastosowano w badanych polimerobetonach grys produkowany przez Kopalnię Wapienia Czatkowice, spółkę należącą do Grupy Tauron. Zdjęcie grys przedstawiono na Rysunku 21.



Rysunek 21 Grys wapienny 2-8mm z Kopalni Wapienia Czatkowice. Opracowanie własne

Podstawowe informacje o komponencie:

- Kruszywo węglanowe ze skał osadowych – wapień karboński drobnokrystaliczny ze złoża Czatkowice.
- Uziarnienie 2 – 8 mm.
- Pozostałość na sicie 8 mm - do 5%, przepad przez sito 2 mm do 10%.
- Zawartość CaCO_3 87 – 95%, SiO_2 2 – 6%, MgCO_3 3- 5%.
- Ciężar usypowy 1,4 kg/dm^3 .
- Nasiąkliwość < 1%.
- Odporność na ściskanie > 120 MPa.
- Produkt kwalifikowany do betonów cementowych do klas C40/50.

Ze względu na to, że grys jest produktem handlowym wytwarzanym zgodnie z normą PN-EN 12620 „Kruszywa do betonów” i podlega certyfikacji ZKP, nie wykonywano dla niego dodatkowego badania krzywej ziarnowej. Certyfikacja właściwości daje gwarancję, że zmienność składu ziarnowego jest pomijalnie mała, a ewentualna zmienność parametrów chemicznych nie wpływa znacząco na parametry wytrzymałościowe.

Mikrowypełniacz

Podstawowe informacje o komponencie:

- Komponent węglanowy ze skał osadowych ze złoża Czatkowice.
- Uziarnienie 0 – 45 μm .
- Pozostałość na sicie 45 μm 15%, pozostałość na sicie 80 μm 2%, DN 50 10 μm .
- Zawartość CaCO_3 97%, SiO_2 1,5%, MgCO_3 1,5%.
- Powierzchnia właściwa wg Blaine'a > 500 cm^2/gr .

Mączka wapienna jest wytwarzana z selektywnie eksploatowanego surowca w celu utrzymania parametrów chemicznych. Jej główne przeznaczenie to sorbent do odsiarczania spalin w elektrowniach. Jest to produkt komercyjny z gwarancją powtarzalności. Skład chemiczny i uziarnienie są stabilne, nie wykonywano dodatkowych badań.

Lepiszczce (osnowa kompozytu)

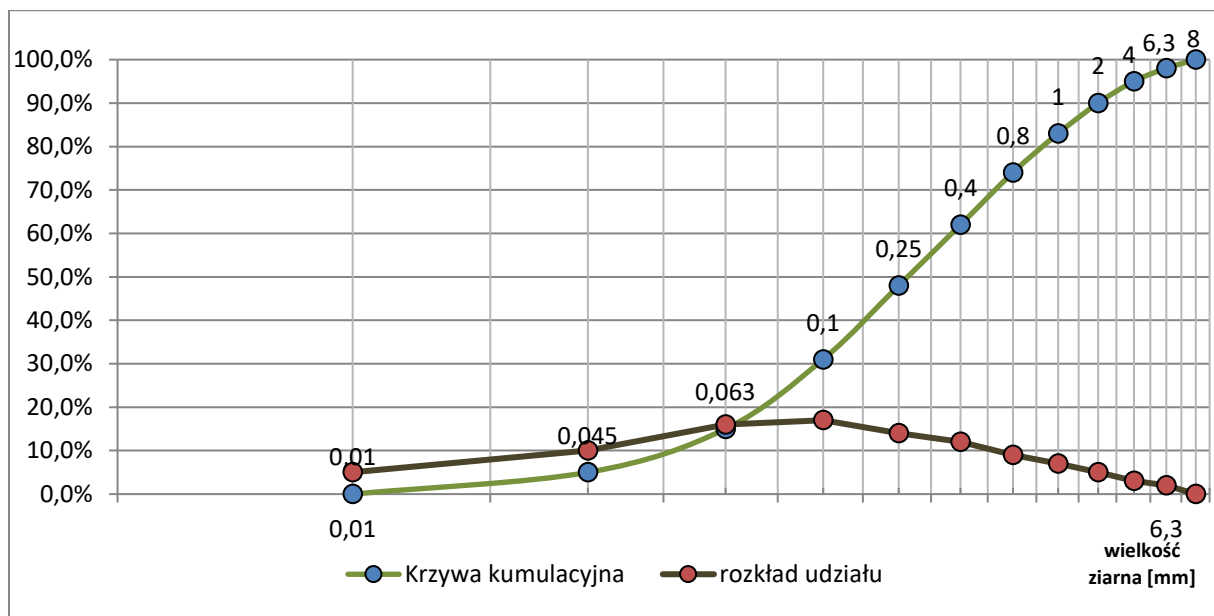
Jako lepiszcze Polimerobetonów – inaczej, osnowę kompozytów, zastosowano nienasyconą żywicę poliestrową Polimal 109-32 PyK z fabrycznie dodanym katalizatorem polimeryzacji (żywica preakcelerowana). Jako inicjatora żywicy użyto nadtlenu metyloetyloketonu rozcieńczonego we ftalanie dwumetylowym występującego pod nazwą handlową Metox 50. Producentem żywicy i inicjatora jest polska firma Sarzyna Chemical.

6. Wytworzenie polimerobetonów zawierających popioły

6.1. Ustalanie składu polimerobetonów, przygotowanie surowców

Metodologia i założenia teoretyczne

Opierając się na publikacjach [62,64,66] i dyskusji z rozdziału 3.2 podjęto się wykreślenia teoretycznej krzywej ziarnowej wypełniacza biorąc pod uwagę dodatkowy udział mikro wypełniacza który w betonach cementowych stanowi lepszycze czyli sam cement, a w betonach polimerowych poprawia m.in. parametry wytrzymałościowe kompozytu. Jako wstępną podstawę odniesienia pierwszą krzywą sporządzono tylko dla wypełnienia komponentami wapiennymi, bez udziału popiołu. Uzyskaną krzywą przedstawiono na Rysunku 22. Podstawą do sporządzenia krzywej były frakcje przesiane w ramach wcześniej opisywanych procedur analizy wypełnienia.



Rysunek 22 Teoretyczna krzywa ziarnowa wypełnienia dla badanych polimerobetonów z uwzględnieniem samego materiału wapiennego. Opracowanie własne

Przygotowanie popiołów

Podstawowe wymaganie dla możliwości porównania krzywych ziarnowych popiołów to konieczność ujednolicenia przedziału ziarnowego w celu uzyskania możliwie optymalnej krzywej ziarnowej pod względem późniejszej kompozycji wypełnienia. Należało w tym celu dokonać kalibracji zarówno popiołów jak też kruszyw. Kalibracja wielkości ziarna do 6,3 mm wynika z przyjętej metody formowania próbek i została opisana w rozdziale 5.2. Ze względu na jednorodność składu kruszyw mineralnych zawężono przedział ziarnowy do założonego. Ze standardowego produktu został wysiany przedział 0 – 6,3 mm. Pozostała część została odrzucona. Grys ze względu na charakterystykę surowcową jest homogeniczny pod względem parametrów wytrzymałościowych i składu chemicznego w całym przedziale ziarnowym. Przesiew kruszywa został wykonany na przesiewaczu laboratoryjnym

firmy Multiserw (Polska) w zakładowym laboratorium kontroli produkcji w Kopalni Wapienia Czatkowice (Rysunek 23).



Rysunek 23 Laboratoryjny przesiewacz wibracyjny Muliserw. Opracowanie własne

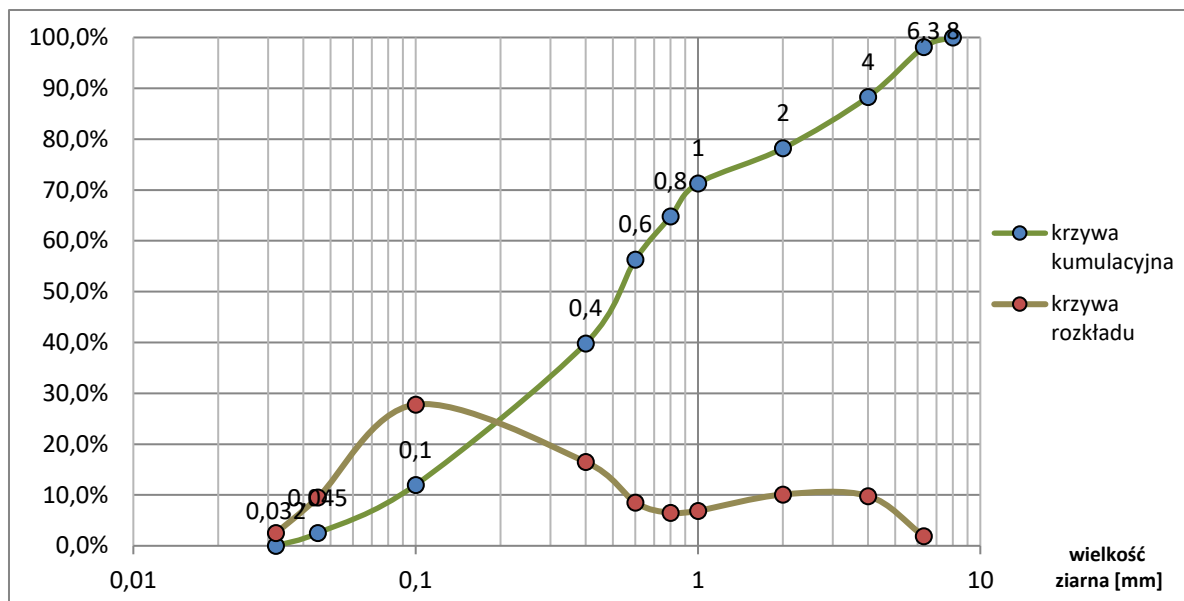
Odmienna sytuacja dotyczy popiołów dennych – nie są one tak homogeniczne, składają się z wielu substancji, często niejednorodnie rozmieszczonych w poszczególnych ziarnach. Aby nie doszło do zmiany składu chemicznego popiołów przy doborze ilościowym poszczególnych frakcji na potrzebę stworzenia optymalnego stosu napelniającego, frakcje powyżej 6,3 mm zostały odsiane i poddane kruszeniu w laboratoryjnej kruszarce szczękowej LAB-02-130, firmy EKO-LAB (Polska), do uziarnienia 0 - 6,3 mm (Rysunek 24). W wyniku tej operacji uzyskano wypełniacz kalibrowany do max uziarnienia bez zmiany parametrów chemicznych.



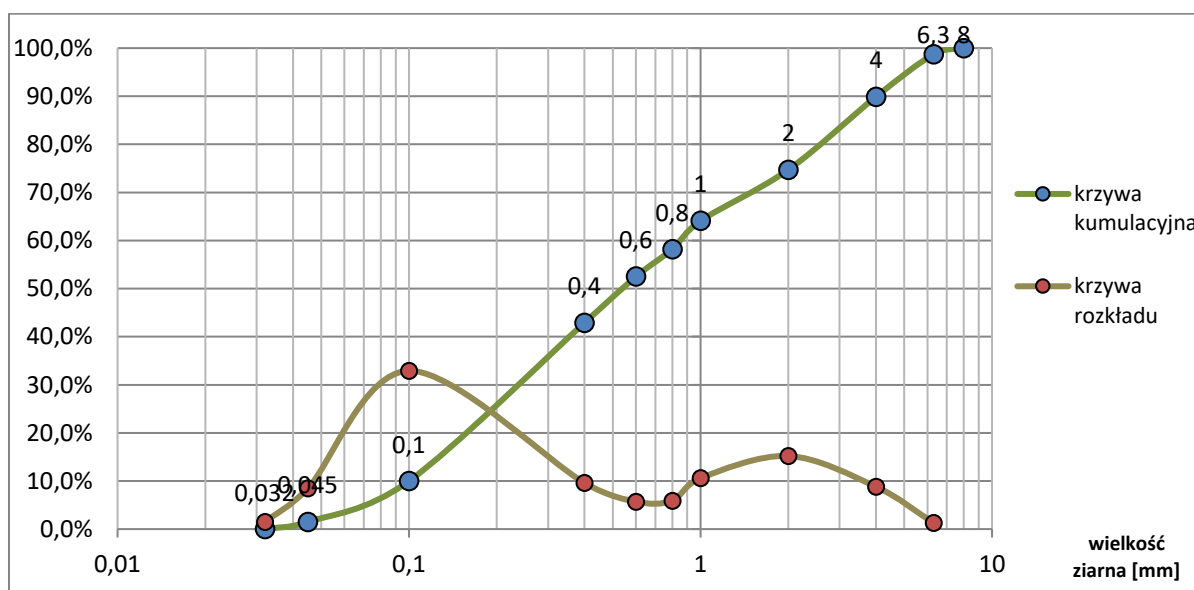
Rysunek 24 Laboratoryjna kruszarka szczękowa LAB-02-130. Opracowanie własne

Wynikiem kalibracji uziarnienia popiołów było zestandaryzowanie przedziałów ziarnowych dla popiołów w stosunku do popiołu surowego. Rysunki 25-28 prezentują uzyskane krzywe ziarnowe w których maksymalny rozmiar ziarna wynosi ok. 8 mm, a udział nadziarna powyżej 6,3 mm nie przekracza 2%. Badanie krzywych ziarnowych kalibrowanych popiołów.

W przypadku popiołu z Elektrowni Łagisza oczywiście nastąpił wzrost ilości ziaren w przedziale 0,8 – 6,3 mm. Krzywe uziarnienia popiołu są najbardziej zbliżone kształtem do rozkładu teoretycznego wskazanego na Rysunku 22. Wyniki badań prezentowanych na Rysunkach 25-26 wskazują na powtarzalność uziarnienia popiołu.

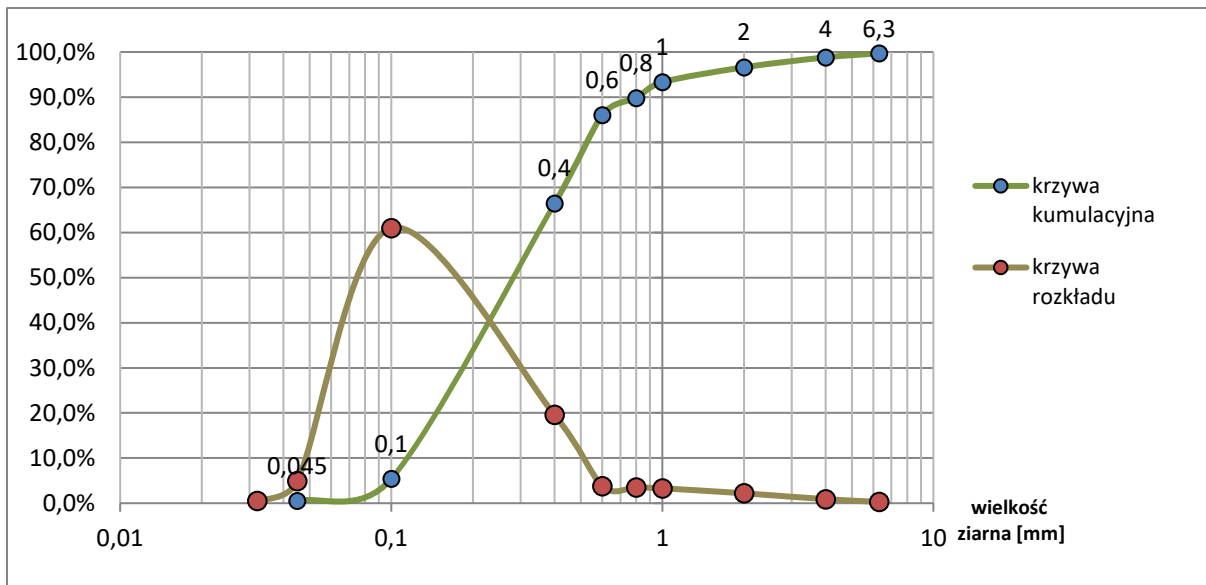


Rysunek 25 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbka nr 1.
Opracowanie własne



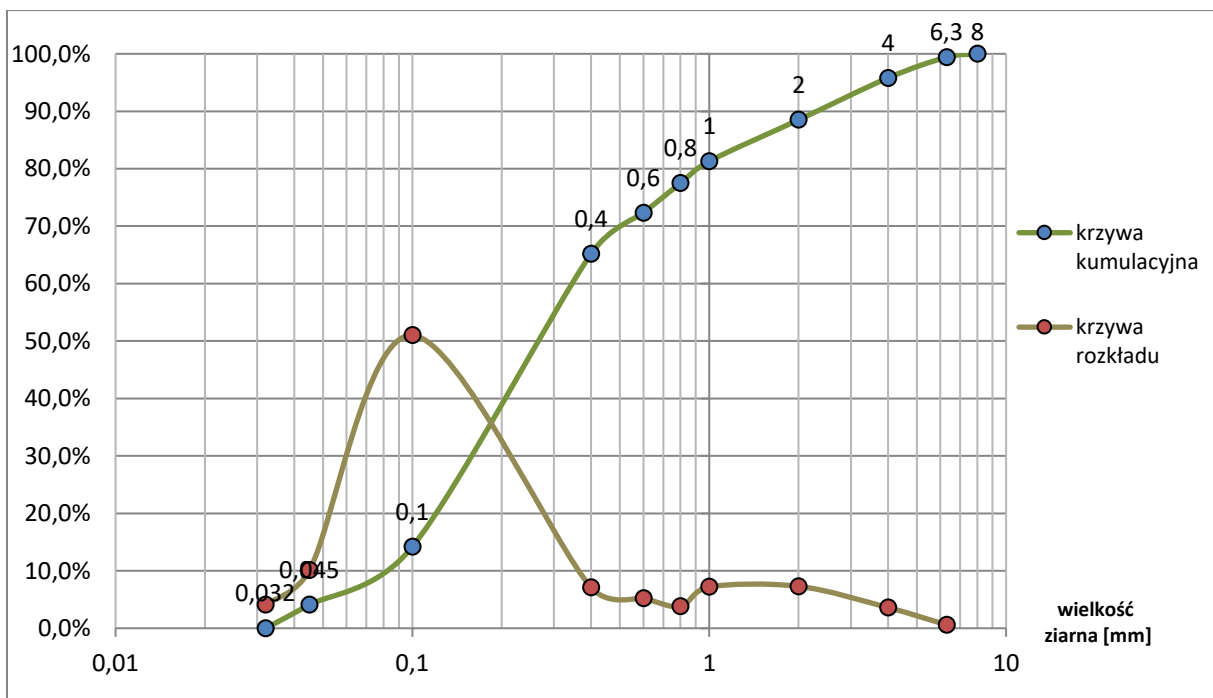
Rysunek 26 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbka nr 2.
Opracowanie własne

Niewielki udział ziaren o wielkości powyżej 6,3 mm w popiele surowym pobranym z Elektrowni Jaworzno II spowodował, że po ich przekruszeniu nie wystąpiła widoczna zmiana kształtu krzywej ziarnowej. Struktura tego popiołu jest piaskowa z niewielką ilością wtrąceń „gryzowych”.



Rysunek 27 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Jaworzno II. Opracowanie własne

W krzywej dla popiołu pochodzącego z Elektrociepłowni Katowice nastąpiło nieznaczne uwydatnienie ilości ziaren z przedziału 1- 6,3 mm. Podobnie jak w przypadku elektrowni Jaworzno II, ten popiół denny również jest klasycznym „piaskiem dennym”, z tą różnicą, że występuje w nim ok 4% większy udział frakcji „grysowych”. Stąd kształt uzyskanych wyników.



Rysunek 28 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrociepłowni Katowice. Opracowanie własne

6.2. Kompozycja wypełniaczy, formowanie polimerobetonów - przygotowanie próbek do badań

Zarówno popioły jak też kruszywa zostały tak przygotowane, żeby krzywe uziarnienia wypełniacza zawierały się w przedziale 0 – 6,3 mm. Opis kalibracji uziarnienia popiołów zaprezentowany został w rozdziale 6.1. Przyjęty przedział ziarnowy wynikał z dwóch powodów:

- lepsza urabialność mieszanki z mniejszym ziarnem maksymalnym – stwierdzono to w oparciu o doświadczenie własne oraz partnerów wspomagających realizację projektu doktorskiego,
- minimalny wymiar 20 (25) mm w planowanych próbkach do badań, dla którego rozmiar 6,3 mm oznacza możliwość ułożenia czterech największych ziaren (literatura [95] mówi o minimum trzech), rozmiar ziaren niezmielonych osiągający kilkanaście mm spowodowałby niebezpieczeństwo badania w przypadku niektórych próbek praktycznie samego kruszywa zamiast kompozytu.

Formowanie próbek do badań oparto o techniki badawcze przygotowane i znormalizowane dla betonów cementowych. Zaczerpnięta zasada przygotowania wypełniacza do mieszanki z lepiszczem cementowym opisana w prezentacji [96] zakłada model wypełniacza mieszanki betonowej, w którym maksymalne ziarno kruszywa nie przekracza 1/3 minimalnego wymiaru elementu. Stąd też wymiar ziarna do 6,3 mm z nadziarnem ok 2 % i ziarnem maksymalnym nie przekraczającym 8 mm spełnia powyższy warunek.

Test nr 1

W pierwszym, szerokim podejściu do określenia składu wypełnienia rozważane były kombinacje, gdzie głównym składnikiem jest kalibrowany (0 – 6,3 mm) popiół denny i odpowiednio dodawany mikrowypełniacz w postaci mączki kamienia wapiennego i kruszywo mineralne (0 – 6,3 mm). Autorzy publikacji [97] badający wpływ popiołu lotnego i pyłu krzemionkowego na własności kompozytów polimerowych, wskazują jednoznacznie na istotny wzrost parametrów wytrzymałościowych

w przypadku zastosowania mikrowypełniacza. Referencyjna kompozycja bez dodatku mączki wapiennej służyła potwierdzeniu wpływu mikrowypełniacza na parametry wytrzymałościowe kompozytu. Tabela 9

Tabela 10 Tabela 11 Tabela 12 przedstawiają opracowane kompozycje wypełniające.

Oznaczenia kompozycji:

T(nr testu) – (nr kompozycji).

Tabela 9 Kompozycja wypełniająca nr T1-1. Opracowanie własne

składnik	waga [gr]	ciężar usypowy [gr/cm ³]	objętość [ml]	udział
żywica	400	1,1	363,6	18,6%
popiół	2300	1,45	1586,2	81,4%
mąka	0	1	0,0	0,0%

Tabela 10 Kompozycja wypełniająca nr T1-2. Opracowanie własne

składnik	waga [gr]	ciężar usypowy [gr/cm ³]	objętość [ml]	udział
żywica	400	1,1	363,6	18,4%
popiół	2200	1,45	1517,2	76,6%
mąka	100	1	100,0	5,0%

Tabela 11 Kompozycja wypełniająca nr T1-3. Opracowanie własne

składnik	waga [gr]	ciężar usypowy [gr/cm ³]	objętość [ml]	udział
żywica	400	1,1	363,6	18,5%
popiół	1750	1,45	1206,9	61,5%
kruszywo	550	1,4	392,9	20,0%
mąka	0	1	0,0	0,0%

Tabela 12 Kompozycja wypełniająca nr T1-4. Opracowanie własne

składnik	waga [gr]	ciężar usypowy [gr/cm ³]	objętość [ml]	udział
żywica	400	1,1	363,6	18,2%
popiół	1650	1,45	1137,9	57,1%
kruszywo	550	1,4	392,9	19,7%
mąka	100	1	100,0	5,0%

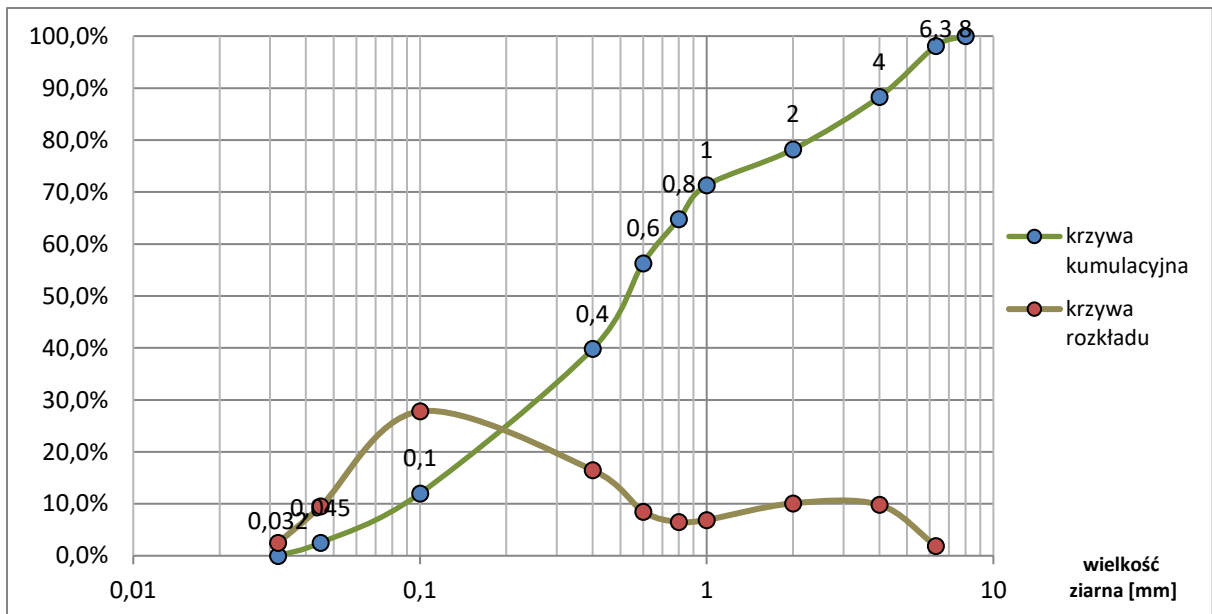
Uzyskane suche kompozycje wypełniacza dla betonu polimerowego zostały poddane badaniu krzywej składu ziarnowego z wykorzystaniem tych samych, wcześniej omówionych technik i narzędzi, w laboratorium zakładowej kontroli produkcji w Kopalni Wapienia Czatkowice. Zaprezentowane na Rysunkach 29-32 przykładowe reprezentatywne krzywe składu ziarnowego dotyczą surowca uzyskanego z elektrowni Łagisza (próbka nr 1). Ukazują wpływ udziału poszczególnych składników na krzywą składu ziarnowego.

Oznaczenia próbek dla poszczególnych popiołów:

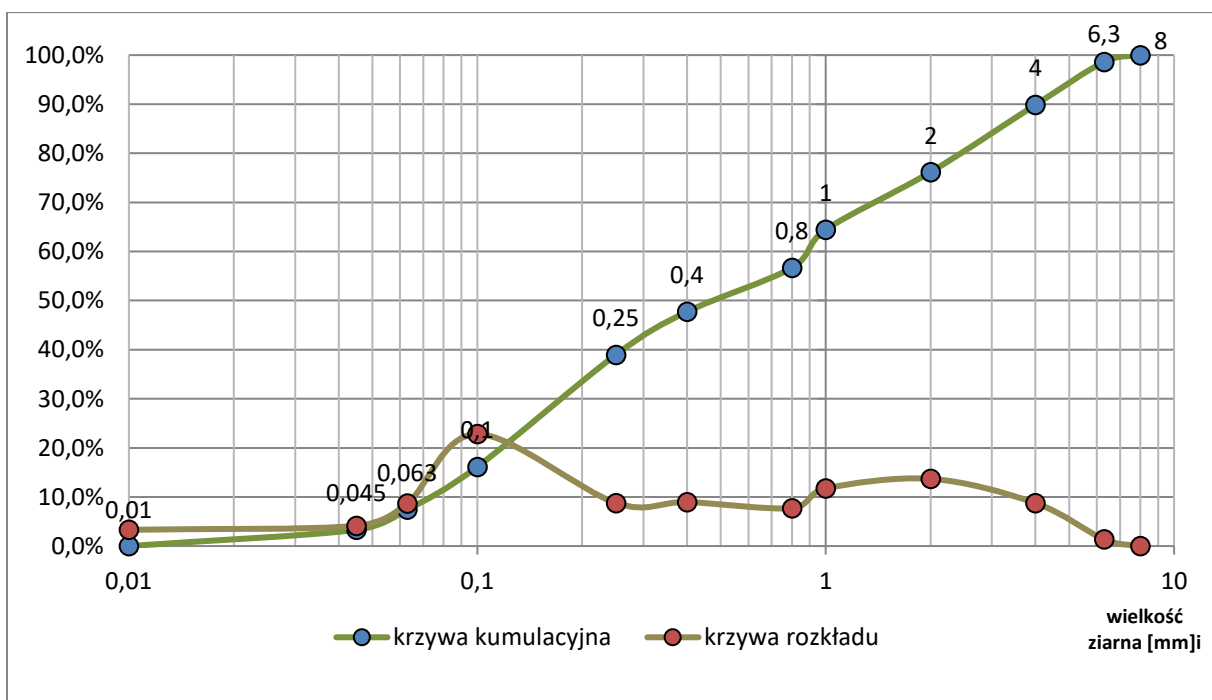
T(nr testu)-(nr kompozycji)/Ł – próbki z popiołem z elektrowni Łagisza

T(nr testu)-(nr kompozycji)/J – próbki z popiołem z elektrowni Jaworzno II

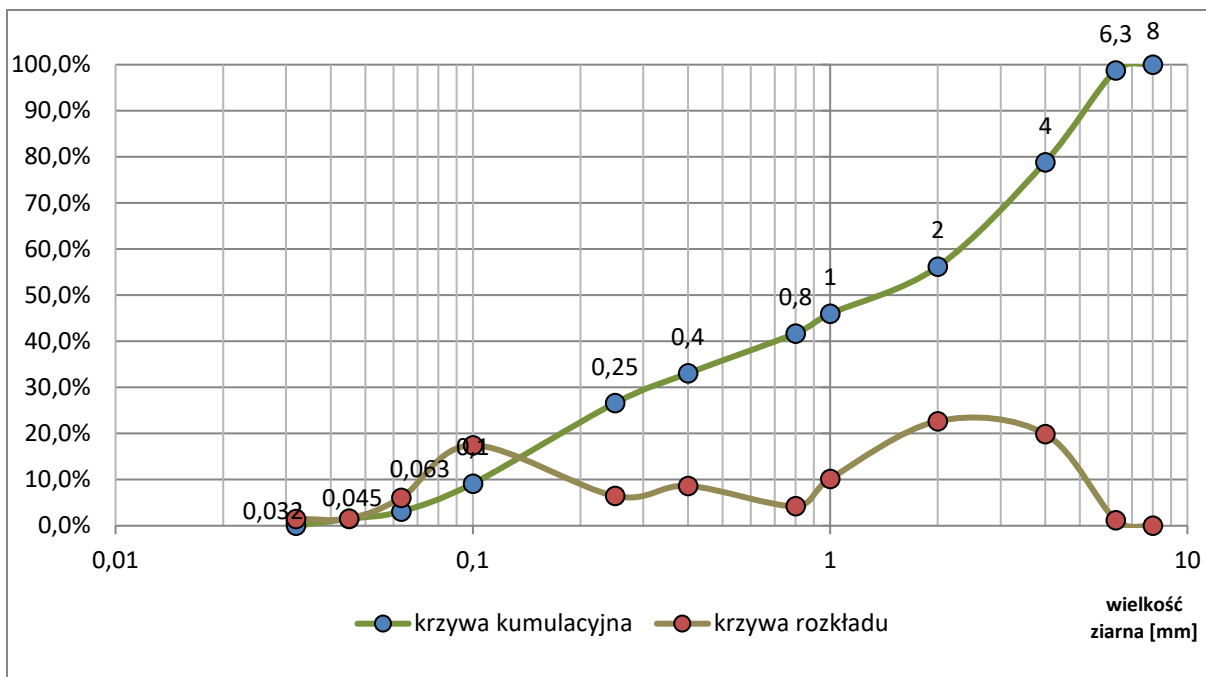
T(nr testu)-(nr kompozycji)/K – próbki z popiołem z elektrociepłowni Katowice



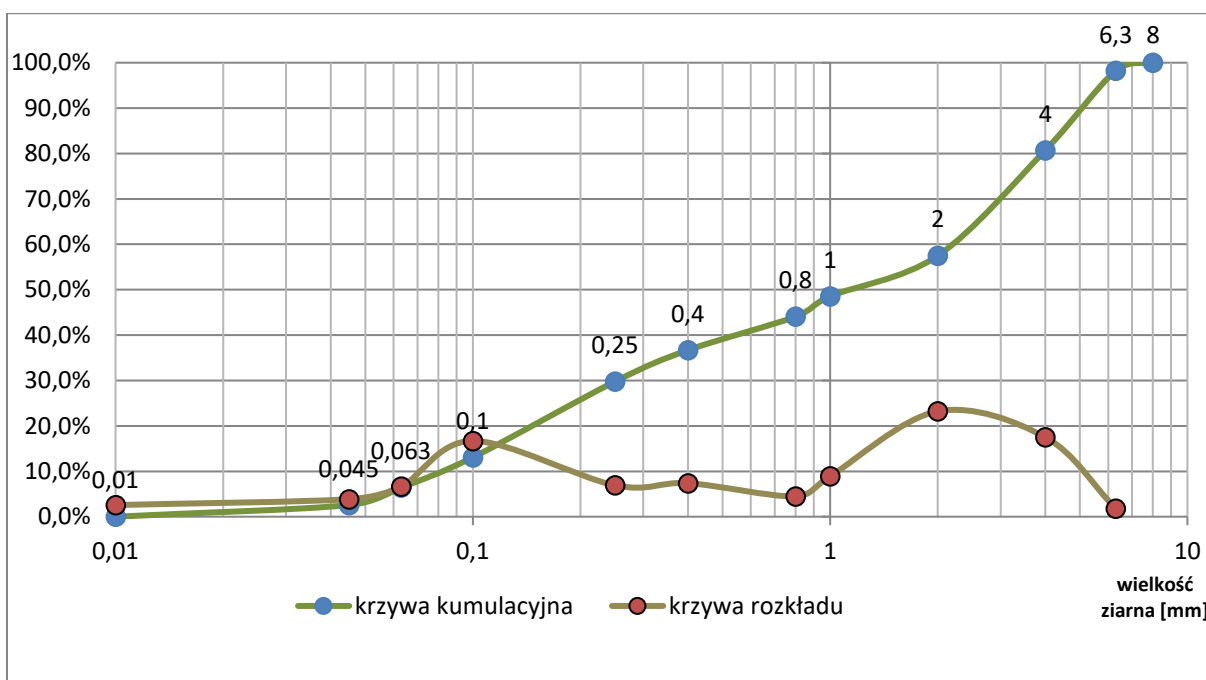
Rysunek 29 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-1/Ł. Opracowanie własne



Rysunek 30 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-2/Ł. Opracowanie własne



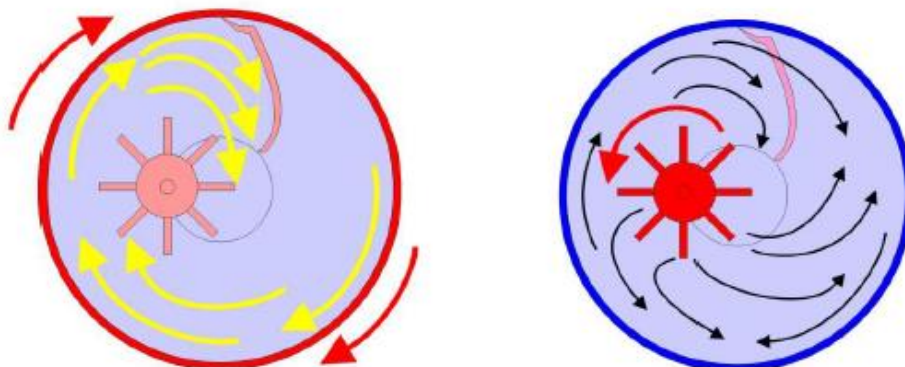
Rysunek 31 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-3/Ł. Opracowanie własne



Rysunek 32 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-4/Ł. Opracowanie własne.

Przygotowane suche kompozycje wypełniającej wymagały wytworzenia homogenicznej mieszanki z żywicą. Do mieszania i homogenizacji wypełnienia z żywicą poliestrową użyty został mieszalnik intensywny MDL-04 firmy IdeaPro (Polska). Obrótowa misa i ekscentrycznie zabudowany wirnik mieszadła powodują uzyskanie homogenicznej mieszanki w krótkim czasie, co jest istotne ze względu na ograniczony czasowo proces sieciowania lepiszczą żywicznego. Regulowana prędkość obrotowa

wirnika mieszadła powalała na dostosowanie parametrów pracy do wykonywanego zadania. Schemat działania mieszalnika (Rysunek 33).



Rysunek 33 Schemat przepływów w mieszalniku intensywnym. Źródło [98]

Ze względu na uziarnienie mikrowypełniacza i jego zdolność do aglomerowania mikroziaren, przyjęto model homogenizacji w którym żywica była w pierwszej kolejności mieszana z mikrowypełniaczem (o ile wchodził w skład testowanej kompozycji), aby uniknąć zjawiska, w którym drobne ziarna mikrowypełniacza, poniżej 10 μm , których w mączce kamienia wapiennego występuje minimum 50%, nie zostaną „otoczone” żywicą bądź zabudują się w porach ziaren popiołu.

Do porcji żywicy dodawana była mączka kamienia wapiennego, mieszanie ok. 10 – 15 sekund, po czym do obracającej się misy mieszalnika sukcesywnie dodawane były łącznie pozostałe składniki. Rysunek 34 prezentuje homogeniczną mieszankę mikrowypełniacza z żywicą poliestrową. Półpłynna konsystencja umożliwiała stosunkowo łatwe i szybkie uzupełnienie pozostałymi składnikami. Rysunek 35 prezentuje urządzenie laboratoryjne i sam proces intensywnego mieszania składników.



Rysunek 34 Żywica z mikrowypełniaczem wapiennym. Opracowanie własne



Rysunek 35 Laboratoryjny mieszalnik intensywny. Proces mieszania. Źródło [99]

Proces mieszania w przyjętej technologii pozostałych składników z wcześniej przygotowanym „zaczynem” trwał średnio 60 sekund. W efekcie uzyskiwano homogeniczną mieszankę o strukturze „mokrego piasku”. W części próbek z popiołem dennym z elektrowni Łagisza mieszanka robiła wrażenie przesyconej żywicą. Występował efekt grawitacyjnego rozptywania swobodnie usypanego stożka napowietrzanej mieszanki.

Próbki do badań formowano w zgodności z normą PN-EN 196-1 [100] dla betonów cementowych. Zastosowano foremkę trójdzielną do przygotowywania beleczek o wymiarach 40x40x160mm. Forma spełnia wymagania normy: PN-EN 196-1. Rysunek 36 przedstawia model formy trójdzielnej użytej do formowania próbek.



Rysunek 36 Forma trójdzielna [101].

Zastosowanie technik badawczych dla betonu przy testach budowlanych kompozytów polimerowych zaleca również dostępna literatura [102]. Techniki te dają możliwość bezpośredniego porównania wyników badań betonów polimerowych i cementowych. Podobnie jak dla mieszanin cementowych, kluczowym elementem dla uzyskania reprezentatywnej próbki do badań jest stopień zagęszczenia i jednorodności materiału w formie. Przyjęta została metoda dwuetapowego formowania próbek (beleczek). W pierwszym kroku następowo było całkowite wypełnienie formy homogeniczną mieszanką z nadatkiem i mechaniczne ubijanie masy z usunięciem nadatku materiału i mechanicznym wygładzeniem powierzchni. Następnie masa w formie była poddana zagęszczeniu na stole wibracyjnym w czasie 60 sekund, czyli do momentu uzyskania szklistej powierzchni na kompozycie. Rysunek 37 prezentuje próbkę przygotowaną wg powyższego opisu z uzyskaną szklistą powierzchnią w wyniku zawibrowania, czyli na powierzchni pojawił się film z żywicy. W celu wyeliminowania zmiennych czynników otoczenia, tj. wpływu temperatury i wilgotności, właściwe sieciowanie żywicy poliestrowej w kompozycie przeprowadzano w kontrolowanych warunkach w suszarce firmy Secasi Technologies (Francja) w temperaturze 50°C. Wszystkie próbki przebywały w suszarce ok. 20 minut, do momentu zestalenia pozwalającego na wyjęcie z formy. Po wyjęciu z formy, próbki były sezonowane w suszarce przez ok. 1 godzinę, a następnie w warunkach otoczenia minimum 48 godzin, zanim zostały poddane badaniom. Rysunek 39 i 37 przedstawiają formę w suszarce oraz sezonowanie świeżych próbek wyjętych z formy.



Rysunek 37 Przygotowana próbka w formie trójdzielnej. Opracowanie własne



Rysunek 38 Próbka w formie trójdzielnej i beleczki e sezonowana w suszarce. Opracowanie własne

Test nr 2

W teście nr 2 parametrem badanym był wpływ zmiennego udziału mikrowypełniacza (mączki wapiennej) oraz kruszywa mineralnego na parametry wytrzymałościowe wytworzonych polimerobetonów. Ze względu na korzystną krzywą ziarnową popiołu z elektrowni Łagisza, najbardziej zbliżoną do krzywej teoretycznej (Rysunek 22), w drugiej iteracji testów nie rozszerzano prób na pozostałe popioły z Elektrowni Jaworzno II i Elektrociepłowni Katowice, zakładając, że z dużym prawdopodobieństwem zmienność badanych parametrów będzie zbliżona dla wszystkich trzech popiołów.

W oparciu o literaturę [103] i wyniki *Testu nr 1* przyjęty został zmodyfikowany skład wypełnienia ze zróżnicowanym udziałem mikrowypełniacza i kruszywa naturalnego. W zoptymalizowanej kompozycji zastosowano zmniejszony udział żywicy jako kluczowego składnika kosztotwórczego [104]. Nowe kompozycje powstały na bazie następujących założeń:

- zmienny udział ilości popiołu i mikrowypełniacza przy stałym udziale kruszywa i żywicy,
- zmienne proporcje kruszywa i mikrowypełniacza przy stałej proporcji popiołu i żywicy.

Bazując na makroskopowej ocenie mieszanki pod kątem wysycenia żywicą, podjęto decyzję o zmniejszeniu jej udziału o ok. 1/4 względem *Testu nr 1*.

Mokra, świeża i napowietrzona mieszanka przygotowana do formowania beleczek również miała strukturę „mokrego piasku”, natomiast redukcja ilości żywicy zmniejszyła znacząco efekt grawitacyjnego rozplływania luźno nasypanego stożka mieszanki. Tabela 13 - 18 prezentują poszczególne kompozycje wypełnienia wytworzonych betonów.

Oznaczenia kompozycji zostały przyjęte wg następującego wzorca:

T(nr testu)-(nr kompozycji)/Ł – próbki oparte na popiele z elektrowni Łagisza

Tabela 13 Kompozycja wypełnienia T2-1/Ł. Opracowanie własne

składnik	masa [g]	ciężar usypowy lub gęstość [g/cm ³]	objętość [cm ³]	udział objętościowy
żywica	300	1,1	272,7	13,9%
popiół	2300	1,45	1586,2	81,0%
mączka wapienna	100	1	100,0	5,1%

Tabela 14 Kompozycja wypełnienia T2-2/Ł. Opracowanie własne

składnik	masa [g]	ciężar usypowy lub gęstość [g/cm ³]	objętość [cm ³]	udział objętościowy
żywica	300	1,1	272,7	13,7%
popiół	2200	1,45	1517,2	76,2%
mączka wapienna	200	1	200,0	10,1%

Tabela 15 Kompozycja wypełnienia T2-3/Ł. Opracowanie własne.

składnik	masa [g]	ciężar usypowy lub gęstość [g/cm ³]	objętość [cm ³]	udział objętościowy
żywica	300	1,1	272,7	13,5%
popiół	2100	1,45	1448,3	71,7%
mączka wapienna	300	1	300,0	14,8%

Tabela 16 Kompozycja wypełnienia T2-4/Ł. Opracowanie własne

składnik	masa [g]	ciężar usypowy lub gęstość [g/cm ³]	objętość [cm ³]	udział objętościowy
żywica	300	1,1	272,7	13,8%
popiół	1800	1,45	1241,4	63,0%
kruszywo	500	1,4	357,1	18,1%
mączka wapienna	100	1	100,0	5,1%

Tabela 17 Kompozycja wypełnienia T2-5/Ł. Opracowanie własne

składnik	masa [g]	ciężar usypowy lub gęstość [g/cm ³]	objętość [cm ³]	udział objętościowy
żywica	300	1,1	272,7	13,6%
popiół	1800	1,45	1241,4	62,1%
kruszywo	400	1,4	285,7	14,3%
mączka wapienna	200	1	200,0	10,0%

Tabela 18 Kompozycja wypełnienia T2-6/Ł. Opracowanie własne

składnik	masa [g]	ciężar usypowy lub gęstość [g/cm ³]	objętość [cm ³]	udział objętościowy
żywica	300	1,1	272,7	13,4%
popiół	1800	1,45	1241,4	61,2%
kruszywo	300	1,4	214,3	10,6%
mączka wapienna	300	1	300,0	14,8%

Techniki mieszania, homogenizacji wypełniacza, formowanie próbek oraz ich sezonowanie w *teście nr 2* były prowadzone analogicznie jak w przypadku *testu nr 1*.

W *teście nr 2*, ze względu na fakt użycia wyłącznie popiołu z Elektrowni Łagisza, zrezygnowano z wyznaczania krzywych ziarnowych wypełnienia. Wytworzone próbki dla *testu nr 2* zostały, podobnie jak w *teście nr 1*, poddane badaniom wytrzymałościowym tj. ścisaniu i trójpunktowemu zginaniu oraz ocenie struktury przełomu.

Test nr 3

W trzecim etapie testów nastąpiło kolejne zawężenie ilości kompozycji wypełnienia i w pierwszej selekcji wskazano dwie potencjalnie najlepiej rokujące: T2-3/Ł i T2-6/Ł. Kryterium wyboru były wyniki badań wytrzymałości.

Kolejne kryterium to minimalizacja udziału składników z nieodnawialnych zasobów naturalnych, czyli model wypełnienia, który najlepiej koresponduje z zasadą Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ). Ostatecznie do dalszych badań wybrano kompozycję wypełniacza T2-3/Ł, której wypełnienie składa się głównie z popiołów.

Mając na uwadze przywołaną zasadę GOZ można zamienić mikrowypełniacz w postaci mączki kamienia wapiennego wytworzony z nieodnawialnych surowców naturalnych np. na popiół lotny, co prezentowano wielokrotnie w publikacjach [105, 106]. Jednakże, jak wspomniano w rozdziale 6.1, mączka kamienia wapiennego ze względu na technologię jej produkcji jest w pełni powtarzalna pod względem uziarnienia i składu chemicznego. Brak powtarzalności tych cech w przypadku popiołów jest głównym problemem przy braniu ich pod uwagę jako substytut.

Beleczki uzyskane w ramach *testu nr 3* zostały też użyte do badania wpływu środowisk agresywnych na parametry wytrzymałościowe oraz do oceny wpływu długotrwałego sezonowania w wodzie oraz testów zamrażania i rozmrażania.

Ocena wybranych właściwości wibroakustycznych przeprowadzona w ramach pracy wymagała wykonania form z polietylenu i odlania płytek 200 x 200 mm o grubości 30 i 50 mm. Próbkę odlano z polimerobetonu w kompozycji T2-3/Ł oraz betonu cementowego B-30. Technologia wykonania mieszanki, formowania i zagęszczania była identyczna jak w przypadku wyżej opisanych beleczek. Rysunek 39 prezentuje sposób formowania oraz uzyskane w ten sposób płytki.



Rysunek 39 Formowanie płytki z polimerobetonu oraz gotowe płytki wykonane z betonu cementowego do badań własności wibroakustycznych. Opracowanie własne

6.3. Wstępna ocena wytworzonych próbek

Wizualna, wstępna ocena próbek wytworzonych w *teście nr 1* wskazała, że jest możliwe skuteczne uformowanie i wytworzenie betonu polimerowego napełnionego popiołami dennymi na bazie popularnej żywicy poliestrowej. Nie wystąpiły widoczne uszkodzenia powierzchni (rysy, pęknięcia) w wyniku skurczu czy zachodzących reakcji. Różnice, które można było zaobserwować dla próbek wykonanych z różnych popiołów dotyczyły pojawiającej się charakterystycznej tekstury powierzchni, występującej w próbkach w których nie dodano mikrowypełniacza. Rysunek 40 przedstawia próbkę z zawartością popiołu dennego z elektrowni Jaworzno II, z widoczną teksturą piaskową, z niewypełnionymi przez mikrowypełniacz przestrzeniami pomiędzy ziarnami piasku. Oznacza ona, że drobne frakcje popiołu nie spełniają – przy zastosowanym udziale – roli mikrowypełniacza.



Rysunek 40 Tekstura "piaskowa" beleczek wytworzonych z popiołu z elektrowni Jaworzno II, kompozycja T1-1/J. Opracowanie własne

Rysunek 41 prezentuje z kolei teksturę próbek z wypełnieniem z popiołu dennego z elektrowni Łagisza, z udziałem mikrowypełniacza. Krzywa uziarnienia wypełnienia, zbliżona do teoretycznej, skutkuje zdecydowanie lepszym stopniem upakowania ziaren. Potwierdza to poprawność teoretycznych założeń kompozycji wypełniacza.



Rysunek 41 Tekstura beleczek wytworzonych z popiołu z elektrowni Łagisza, kompozycja T1-2/Ł. Opracowanie własne.

W tym przypadku otrzymano zwartą strukturę oraz gładką jednorodną powierzchnię próbek. Dodatkowy wniosek wynikający ze wstępnej oceny wytworzonych próbek to potwierdzenie, że dobrana metoda homogenizacji i technologia formowania są właściwe.

W ramach *testu nr 2* wykonano próbki dla wypełnienia skomponowanego zgodnie z danymi przedstawionymi w Tabeli 13 - 18, na bazie popiołu z elektrowni Łagisza. Rysunek 42 prezentuje sześć rodzajów próbek, odpowiednio (od dołu) T2-1/Ł, T2-2/Ł, T2-3/Ł, T2-4/Ł, T2-5/Ł i T2-6/Ł. Wszystkie próbki cechuje jednorodna tekstura i gładkie, szkliste powierzchnie zewnętrzne.



Rysunek 42 Próbki wytworzone wg różnych kompozycji wypełnienia dla testu nr 2. Opracowanie własne

W ramach *testu nr 3* wytworzone zostało 36 próbek według kompozycji T2-3/Ł użytych do badań i oceny statystycznej parametrów wytrzymałościowych. Wszystkie próbki cechowały się jednorodną teksturą, gładkimi powierzchniami, bez uszkodzeń i deformacji. Część wytworzonych próbek w formie stosu pokazano na Rysunku 43.



Rysunek 43 Próbki wytworzone wg. kompozycji wypełnienia T2-3/Ł dla testu nr 3. Opracowanie własne

7. Badania polimerobetonów zawierających popioły

7.1. Plan badań

Całościowy plan prac wykonanych w ramach projektu doktorskiego przedstawiono wcześniej na Rysunku 12. Patrząc z punktu widzenia wytworzonych próbek polimerobetonowych prace te można podzielić na trzy etapy:

- opracowanie założeń, pozyskanie popiołów, wytworzenie próbek,
- badania właściwości wytworzonych polimerobetonów,
- wykorzystanie uzyskanych wyników badań do wyciągnięcia wniosków i opracowania założeń do wdrożenia.

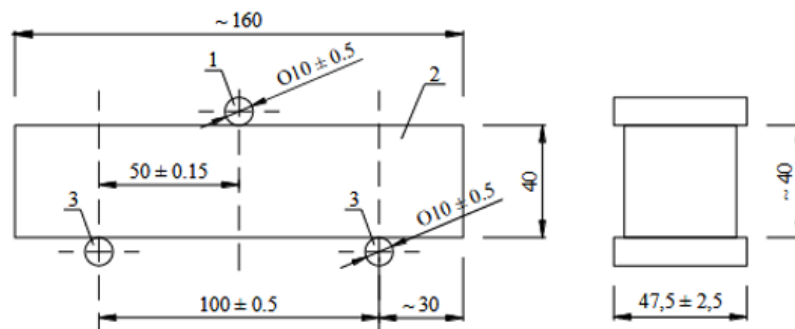
W ramach niniejszego rozdziału zostaną omówione przeprowadzone badania właściwości wytworzonych polimerobetonów. Przyjęta metodologia obejmuje działania mające na celu potwierdzenia tezy, że jest możliwe wytworzenie betonów polimerowych o użytecznych parametrach, czyli otrzymanie użytecznego rynkowo produktu. Program tych badań, graficznie przedstawiony na Rysunku 12, można rozpisać następująco:

- Wstępne przygotowanie założeń dla programu badań – adaptacja metod badawczych specyficznych dla betonów cementowych (m.in. norma PN-EN 196-1) dla polimerobetonów.
- Badania wytworzonych polimerobetonów w próbach zginania statycznego oraz ściskania (wytyczne norm PN-EN 196-1 oraz PN-EN ISO 178).
- Ocena struktury przełomów.
- Badanie wpływu środowisk agresywnych na wytworzone polimerobetony oraz ich odporności na środowisko wodne i zamarzanie.
- Badanie wybranych własności wibroakustycznych wytworzonych polimerobetonów (porównanie z betonem cementowym).
- Ocena statystyczna otrzymanych wyników.

7.2. Badania właściwości mechanicznych

Próby trójpunktowego zginania

Próby statycznego trójpunktowego zginania przeprowadzono w oparciu o normy PN-EN 196-1 [100] oraz PN-EN ISO 178 [107]. Zgodnie z zapisami pierwszej z wymienionych, połówki każdej przełamanej w próbie zginania próbki posłużyły później do przeprowadzenia prób ściskania. Badania były prowadzone standardowo na seriach trzech próbek. Próbki miały formę beleczek wytworzonych zgodnie z normą PN-EN 196-1, dedykowaną dla betonu cementowego. Wymiary próbki to 40x40x160 mm. Schemat próbki został przedstawiony na Rysunku 44.



Rysunek 44 Próбка – beleczka zastosowana do badań wytrzymałościowych: trójpunktowego zginania i ściskania. Źródło [100]

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na maszynie AG firmy Shimadzu (Japonia). W teście nr 1 (rozdział 6.2) wykonane zostały próbki zgodnie z matrycą wypełnień dla każdego z popiołów (Tabela 9 – 12). Celem były badania porównawcze właściwości wytrzymałościowych zróżnicowanych składów wypełnienia polimerobetonów dla trzech typów popiołu. W ramach testu nr 2 (rozdział 6.2) przygotowano z kolei populację próbek wykonanych z popiołu z elektrowni Łagisza (Tabela 13 – 18). Celem badania było określenie wpływu zmiennej zawartości mikrowypełniacza na parametry wytrzymałościowe. Test nr 3 obejmował wytworzenie próbek z popiołem a elektrowni Łagisza wg jednego modelu wypełnienia T_2-3/L (Tabela 15). W tabeli Tabela 19 zamieszczono pełne zestawienie próbek wykorzystanych do badań mechanicznych.

Wszystkie badania dla każdej z populacji zostały wykonane w jednym dniu minimalizując zmienne warunki otoczenia.

Tabela 19 Zestawienie całej populacji próbek-beleczek użytych w badaniach mechanicznych (próby zginania i ściskania). Opracowanie własne

Seria próbek - oznaczenie	Ilość próbek w serii	Opis składu polimerobetonu (wartości nominalne)
<i>Test nr 1</i>		
T_1-1/L	3	82% popiołu z Elektrowni Łagisza, 18% żywicy poliestrowej

T_1-2/Ł	3	77% popiołu z Elektrowni Łagisza, 18% żywicy poliestrowej, 5% mączki wapiennej
T_1-3/Ł	3	62% popiołu z Elektrowni Łagisza, 18% żywicy poliestrowej, 20% kruszyw mineralnych
T_1-4/Ł	3	58% popiołu z Elektrowni Łagisza, 18% żywicy poliestrowej, 19% kruszyw mineralnych, 5% mączki wapiennej
T_1-1/J	3	82% popiołu z Elektrowni Jaworzno II, 18% żywicy poliestrowej
T_1-2/J	3	77% popiołu z Elektrowni Jaworzno II, 18% żywicy poliestrowej, 5% mączki wapiennej
T_1-3/J	3	62% popiołu z Elektrowni Jaworzno II, 18% żywicy poliestrowej, 20% kruszyw mineralnych
T_1-4/J	3	58% popiołu z Elektrowni Jaworzno II, 18% żywicy poliestrowej, 19% kruszyw mineralnych, 5% mączki wapiennej
T_1-1/K	3	82% popiołu z Elektrociepłowni Katowice, 18% żywicy poliestrowej
T_1-2/K	3	77% popiołu z Elektrociepłowni Katowice, 18% żywicy poliestrowej, 5% mączki wapiennej
T_1-3/K	3	62% popiołu z Elektrociepłowni Katowice II, 18% żywicy poliestrowej, 20% kruszyw mineralnych
T_1-4/K	3	58% popiołu z Elektrociepłowni Katowice, 18% żywicy poliestrowej, 19% kruszyw mineralnych, 5% mączki wapiennej
Test nr 2		
T_2-1/Ł	3	81% popiołu z Elektrowni Łagisza, 14% żywicy poliestrowej, 5% mączki wapiennej
T_2-2/Ł	3	76% popiołu z Elektrowni Łagisza, 14% żywicy poliestrowej, 10% mączki wapiennej
T_2-3/Ł	3	71% popiołu z Elektrowni Łagisza, 14% żywicy poliestrowej, 15% mączki wapiennej
T_2-4/Ł	3	63% popiołu z Elektrowni Łagisza, 14% żywicy poliestrowej, 18% kruszyw mineralnych, 5% mączki wapiennej
T_2-5/Ł	3	62% popiołu z Elektrowni Łagisza, 14% żywicy poliestrowej, 14% kruszyw mineralnych, 10% mączki wapiennej
T_2-6/Ł	3	61% popiołu z Elektrowni Łagisza, 14% żywicy poliestrowej, 10% kruszyw mineralnych, 15% mączki wapiennej
Test nr 3		
T_2-3/Ł	36	71% popiołu z Elektrowni Łagisza, 14% żywicy poliestrowej, 15% mączki wapiennej

Rysunek 45 przedstawia zdjęcia wykonane podczas realizacji próby zginania polimerobetonowej beleczki.



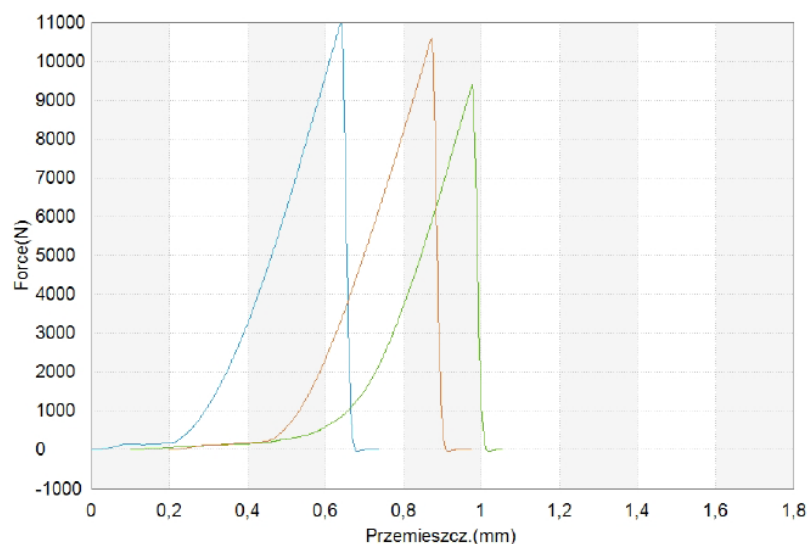
Rysunek 45 Test trójpunktowego zginania na maszynie wytrzymałościowej. Opracowanie własne

7.2.1. Wyniki badań wytrzymałościowych – trójpunktowe zginanie

Poniżej, na Rysunkach 46-79, przedstawiono wyniki prób mechanicznych w formie surowych wykresów obciążenie-przemieszczenie zarejestrowanych przez maszynę wytrzymałościową dla poszczególnych serii pomiarowych. Dodatkowo, dla każdej serii zamieszczono tabelę z wyznaczonym naprężeniem maksymalnym (wytrzymałością) dla poszczególnych próbek i wartościami średnimi. W pierwszej kolejności przedstawiono wyniki dla zginania, wyniki dla ściskania zamieszczono w rozdziale 7.2.2. Dla zachowania porządku, zestawienia podzielono na kolejne *testy* (wg rozdziału 6.2).

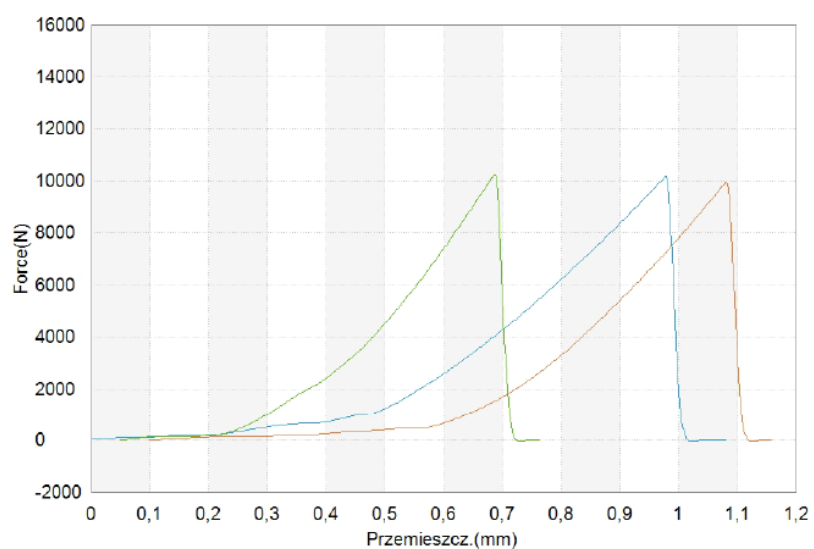
Test nr 1 – zginanie

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	40,55	39,62	10976	25,9	100
1_2	40,24	39,97	9383	21,9	100
1_3	40,65	40,19	10594	24,2	100
Średnia	40,48	39,93	10318	24,0	100
Odchylenie Standardowe	0,21378	0,28746	831,674	2,00749	0,00000



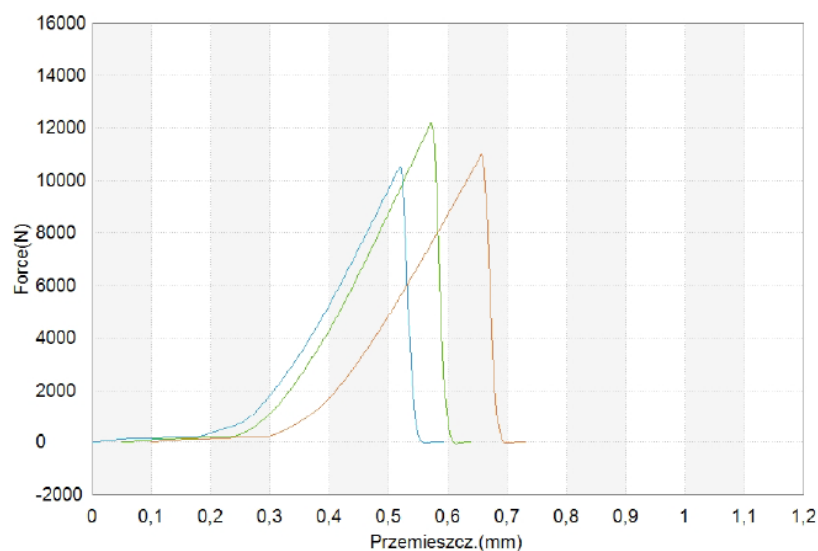
Rysunek 46 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-1/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm	Szerokość mm
1_1	39,50	10167	24,8	100	39,42
1_2	38,18	10253	27,0	100	39,07
1_3	39,14	9972	23,6	100	41,42
Średnia	38,94	10131	25,1	100	39,97
Odchylenia Standardowe	0,68235	143,980	1,72434	0,00000	1,26787



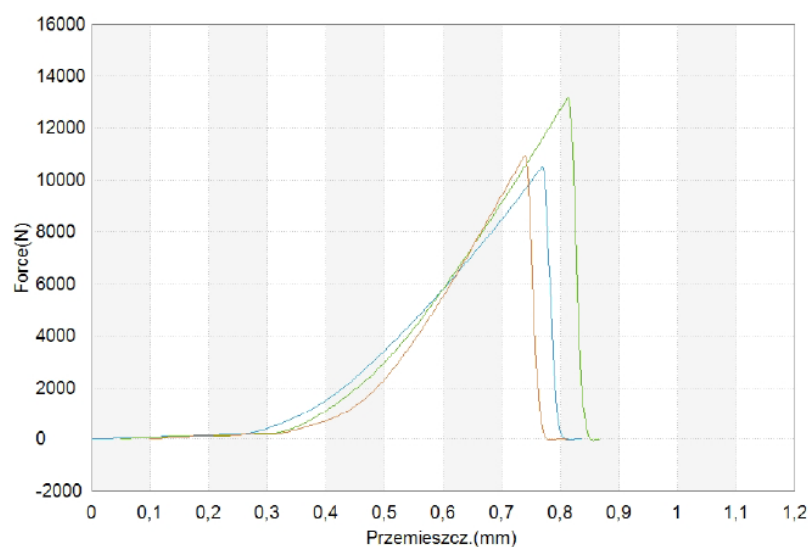
Rysunek 47 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-2/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm	Szerokość mm
1_1	40,14	10509	24,2	100	40,37
1_2	41,08	12190	26,8	100	40,47
1_3	40,28	10999	24,4	100	41,73
Średnia	40,50	11233	25,1	100	40,86
Odchylenie Standardowe	0,50715	864,517	1,44684	0,00000	0,75798



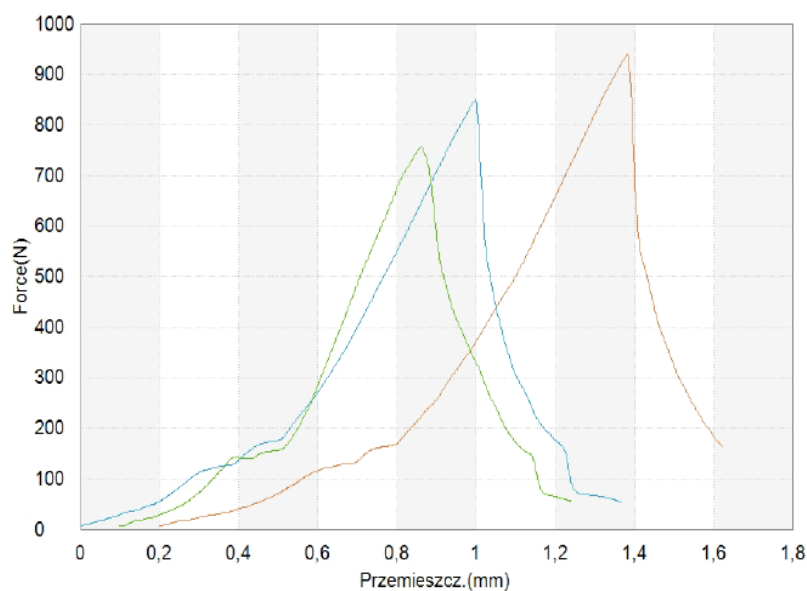
Rysunek 48 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-3/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm	Szerokość mm
1_1	40,95	10510	22,4	100	41,94
1_2	40,61	13177	28,3	100	42,34
1_3	38,93	10950	26,5	100	40,88
Średnia	40,16	11546	25,7	100	41,72
Odchylenie Standardowe	1,08154	1429,80	3,02379	0,00000	0,75445



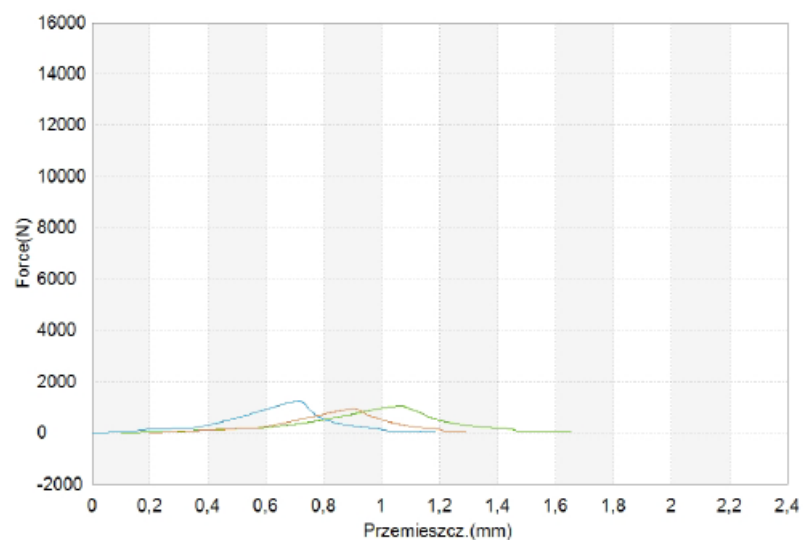
Rysunek 49 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-4/Ł. Opracowanie własne.

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	42,12	41,58	850	1,75	100
1_2	43,84	40,23	756	1,60	100
1_3	42,60	41,27	939	1,94	100
Średnia	42,85	41,03	848	1,76	100
Odchylenie Standardowe	0,88754	0,70713	91,5114	0,17039	0,00000



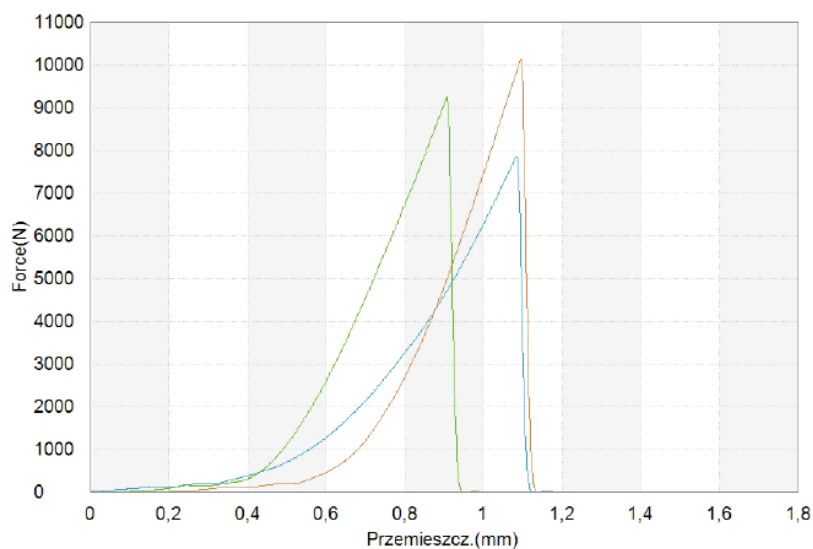
Rysunek 50 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-3/J. Opracowanie własne.

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	41,65	42,05	1239	2,52	100
1_2	42,02	39,82	1044	2,35	100
1_3	41,41	40,38	930	2,07	100
Średnia	41,69	40,75	1071	2,31	100
Odchylenie Standardowe	0,30730	1,16013	156,259	0,22723	0,00000



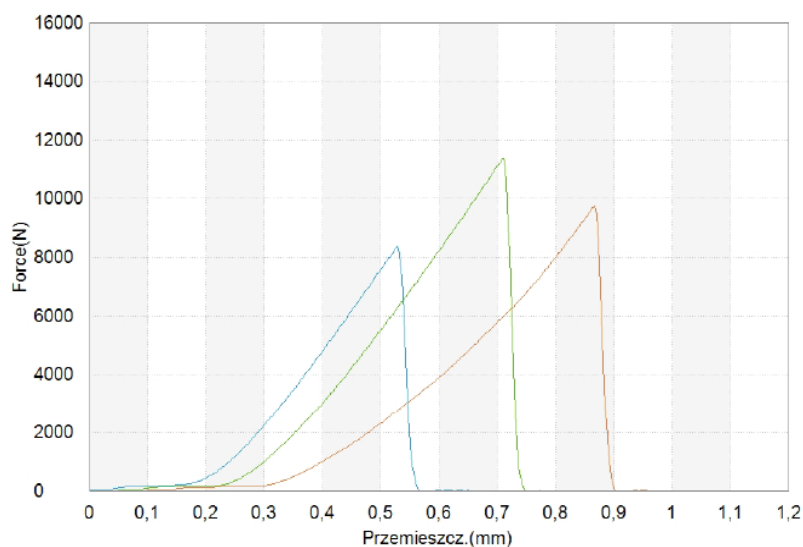
Rysunek 51 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-4/J. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	41,39	39,64	7848	18,1	100
1_2	40,82	40,81	9236	20,4	100
1_3	40,46	41,51	10124	21,8	100
Średnia	40,89	40,65	9069	20,1	100
Odchylenie Standardowe	0,46894	0,94479	1147,12	1,86815	0,00000



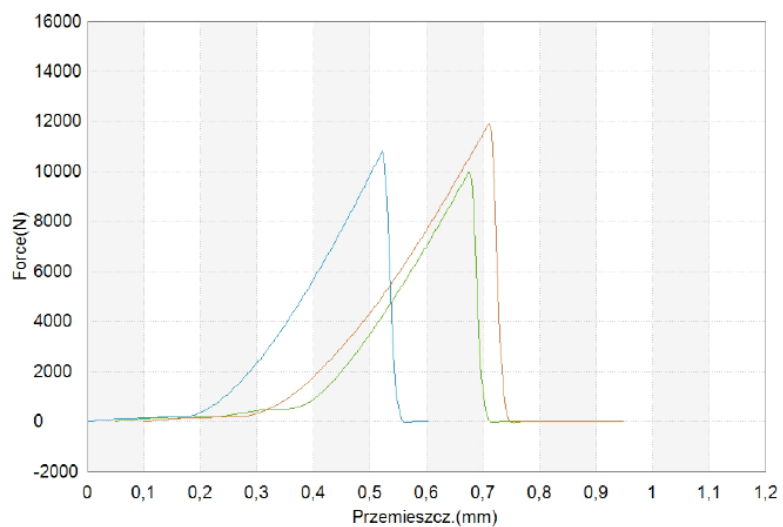
Rysunek 52 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-2/K. Opracowanie własne.

Nazwa Parametry Jednostka	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm	Szerokość mm
1_1	38,52	8374	21,3	100	39,65
1_2	40,57	11383	26,2	100	39,56
1_3	40,04	9742	22,7	100	40,19
Średnia	39,71	9833	23,4	100	39,80
Odchylenie Standardowe	1,06410	1506,56	2,52389	0,00000	0,34073



Rysunek 53 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-3/K. Opracowanie własne

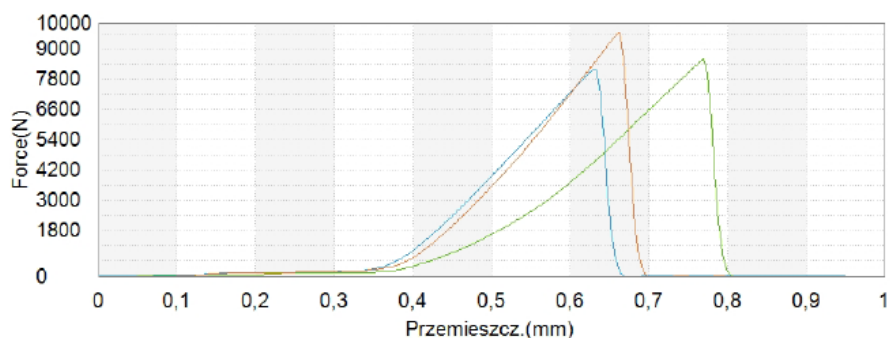
Nazwa Parametry Jednostka	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm	Szerokość mm
1_1	41,15	10780	23,8	100	40,13
1_2	39,23	9971	23,8	100	40,86
1_3	40,78	11895	26,8	100	40,02
Średnia	40,39	10882	24,8	100	40,34
Odchylenie Standardowe	1,01864	966,047	1,73205	0,00000	0,45654



Rysunek 54 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-4/K. Opracowanie własne

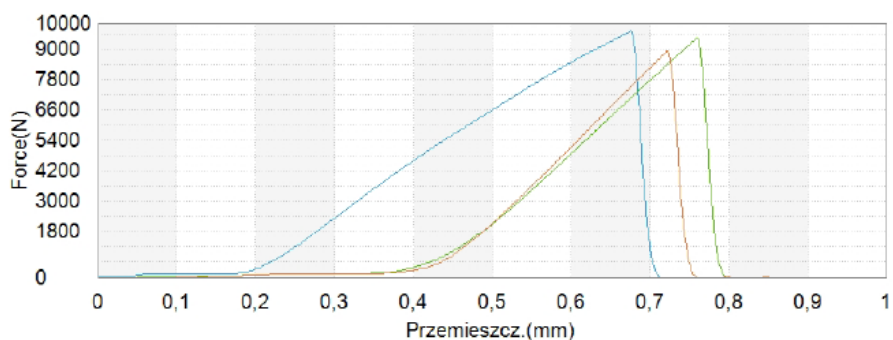
Test nr 2 – zginanie

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	40,24	39,52	8193	19,6	100
1_2	40,06	39,73	8567	20,3	100
1_3	40,52	39,88	9628	22,4	100
Średnia	40,27	39,71	8796	20,8	100
Odchylenie Standardowe	0,23180	0,18083	744,404	1,45717	0,00000



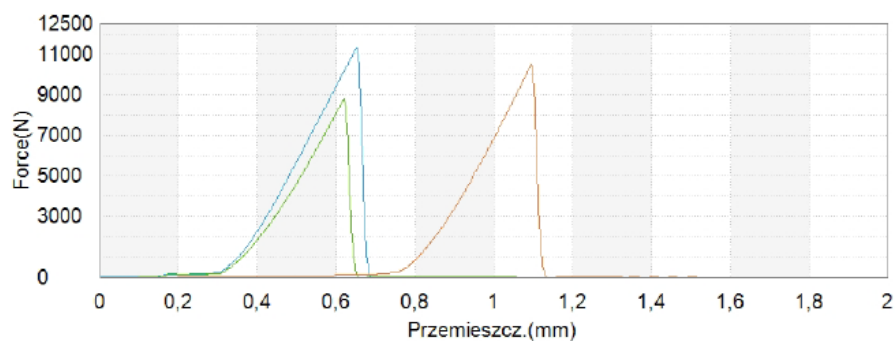
Rysunek 55 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-1/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	40,69	40,10	9685	22,2	100
1_2	40,52	39,97	9414	21,8	100
1_3	40,32	40,67	8899	20,0	100
Średnia	40,51	40,25	9333	21,3	100
Odchylenie Standardowe	0,18520	0,37233	399,262	1,17189	0,00000



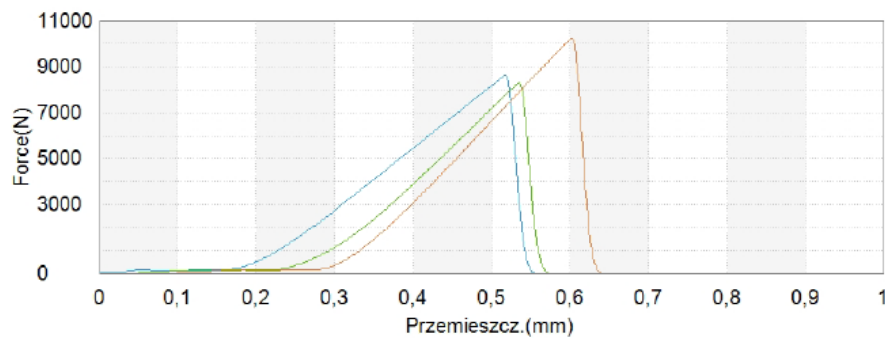
Rysunek 56 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-2/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	39,66	39,59	11288	27,2	100
1_2	39,48	39,60	8765	21,2	100
1_3	40,47	39,83	10465	24,5	100
Średnia	39,87	39,67	10173	24,3	100
Odchylenie Standardowe	0,52735	0,13577	1286,65	3,00500	0,00000



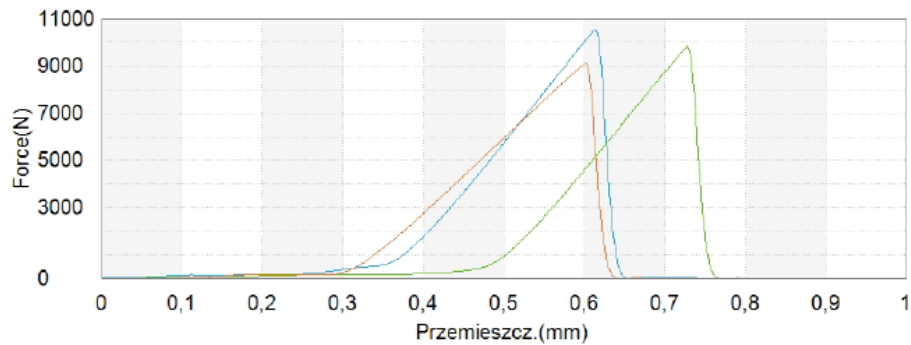
Rysunek 57 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-3/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	39,24	40,36	8618	20,2	100
1_2	39,15	39,61	8304	20,3	100
1_3	39,64	40,24	10244	23,9	100
Średnia	39,34	40,07	9055	21,5	100
Odchylenie Standardowe	0,26083	0,40287	1041,32	2,10792	0,00000



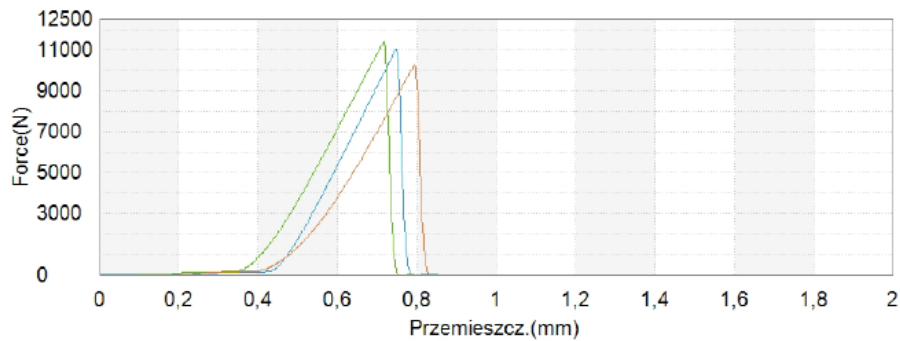
Rysunek 58 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-4/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	41,20	39,79	10556	24,3	100
1_2	41,21	39,59	9840	22,9	100
1_3	41,37	39,49	9128	21,2	100
Średnia	41,26	39,62	9841	22,8	100
Odchylenie Standardowe	0,09539	0,15275	714,001	1,55242	0,00000



Rysunek 59 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-5/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1_1	40,32	39,97	11033	25,7	100
1_2	38,90	39,97	11375	27,5	100
1_3	40,01	40,29	10273	23,7	100
Średnia	39,74	40,08	10894	25,6	100
Odchylenie Standardowe	0,74661	0,18475	564,058	1,90088	0,00000

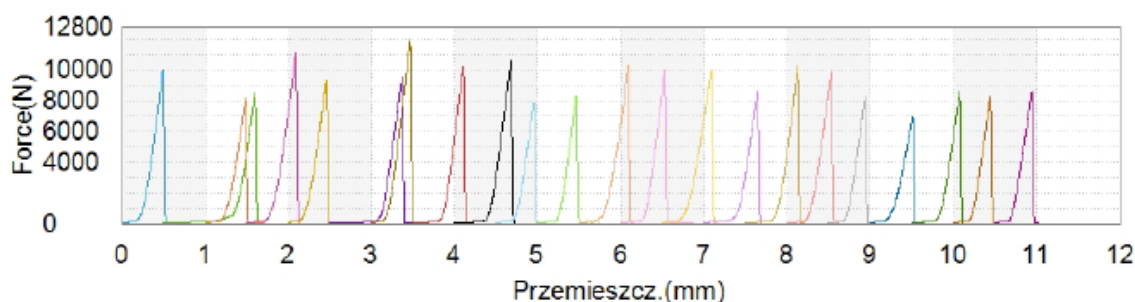


Rysunek 60 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-6/Ł. Opracowanie własne

Test nr 3 – zginanie

Próbka numer	GS3	Sprawdzenie bieżące urządzeń wg instrukcji PB-107/1-3	Sprawne
Maszyna wytrzymałościowa	SM1-132-P-W-Sw	Suwmiarka	BL5-138-P-W-Sw
Termohigrometr	BL5-140-P-W	Temperatura	22
Wilgotność	50	Data Testu	20.03.2024
Prędkość	10mm/min		

Nazwa Parametry	Szerokość	Grubość	Max Siła Wyznacznik w całym zakresie	Napężenie Wyznacznik w całym zakresie	Rozstaw podpór
Jednostka	mm	mm	N	MPa	mm
1_1	40,70	39,73	9969	23,3	100
1_2	40,69	39,68	8510	19,9	100
1_3	40,70	39,69	8126	19,0	100
1_4	40,73	39,76	11086	25,8	100
1_5	40,73	39,68	9358	21,9	100
1_6	40,71	39,69	9516	22,3	100
1_7	40,73	39,76	11799	27,5	100
1_8	40,69	39,72	10168	23,8	100
1_9	40,76	39,78	10625	24,7	100
1_10	40,58	39,63	7832	18,4	100
1_11	40,63	39,71	8355	19,6	100
1_12	40,76	39,80	10368	24,1	100
1_13	40,71	39,75	9996	23,3	100
1_14	40,72	39,71	9948	23,2	100
1_15	40,70	39,68	8660	20,3	100
1_16	40,71	39,73	10212	23,8	100
1_17	40,72	39,71	9911	23,2	100
1_18	40,69	39,68	8273	19,4	100
1_19	40,58	39,63	6873	16,2	100
1_20	40,69	39,72	8573	20,0	100
1_21	40,68	39,71	8250	19,3	100
1_22	40,71	39,73	8583	20,0	100
Średnia	40,70	39,71	9318	21,8	100
Odchylenie Standardowe	0,04645	0,04256	1199,90	2,74992	0,00000



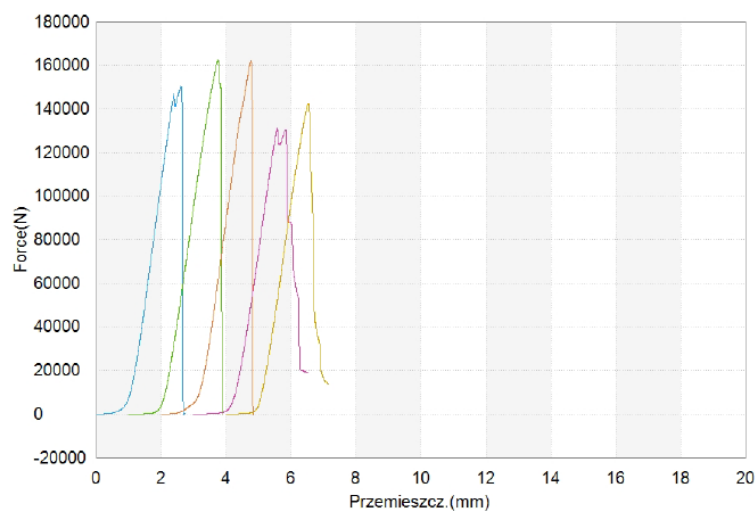
Rysunek 61 Wyniki prób trójpunktowego zginania dla serii próbek wytworzonych w ramach testu nr 3 (rozdział 6.2). Opracowanie własne

7.2.2. Wyniki badań wytrzymałościowych – ściskanie

Po przeprowadzeniu prób zginania trójpunktowego z każdej złamanej próbki-beleczki zostały dwie połówki. W przypadku każdej z serii pomiarowych wybrano pięć połówek, które stanowiły serię pomiarową dla prób ściskania. Procedura ta jest zgodna z normą PN-EN 196-1. Poniżej na Rysunkach 61 – 79 przedstawiono zestawienia wyników uzyskanych dla poszczególnych serii próbek.

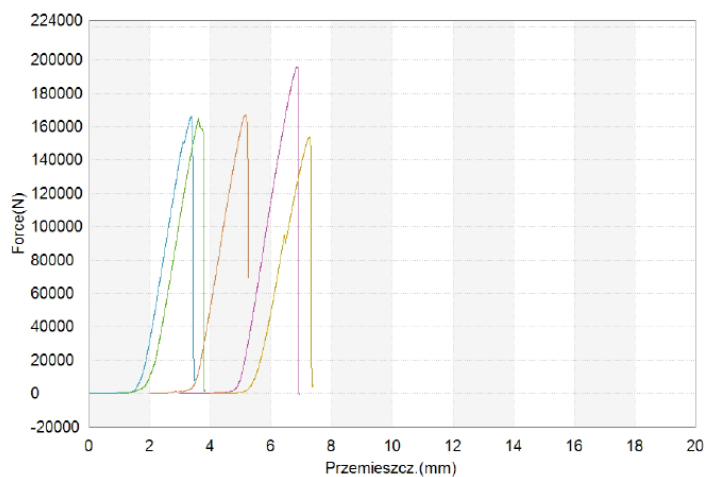
Test nr 1 - ściskanie

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max.Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,5700	40,0000	150215,60	92,6
1_2	40,1200	40,0000	162301,80	101
1_3	40,9800	40,0000	162006,90	98,8
1_4	41,0600	40,0000	130963,90	79,7
1_5	40,4100	40,0000	142266,50	88,0
Średnia	40,6280	40,0000	149550,90	92,0
Odchylenie Standardowe	0,39354	0,00000	13385,8	8,58615
Maksimum	41,0600	40,0000	162301,80	101



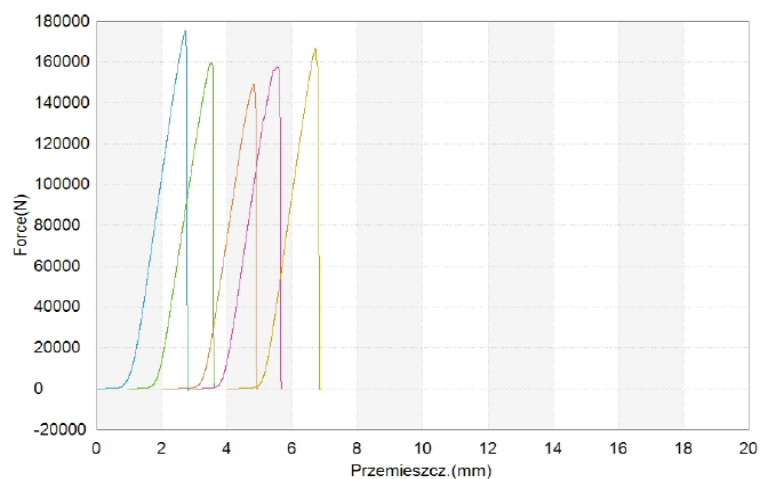
Rysunek 62 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-1/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,0800	--	40,0000	166372,60	104
1_2	37,4100	--	40,0000	165461,00	111
1_3	38,3200	--	40,0000	166980,20	109
1_4	39,3700	--	40,0000	196028,60	124
1_5	38,5200	--	40,0000	154128,90	100
Średnia	38,7400	--	40,0000	169794,30	110
Odchylenie Standardowe	1,02301	--	0,00000	15588,8	9,12688
Maksimum	40,0800	--	40,0000	196028,60	124



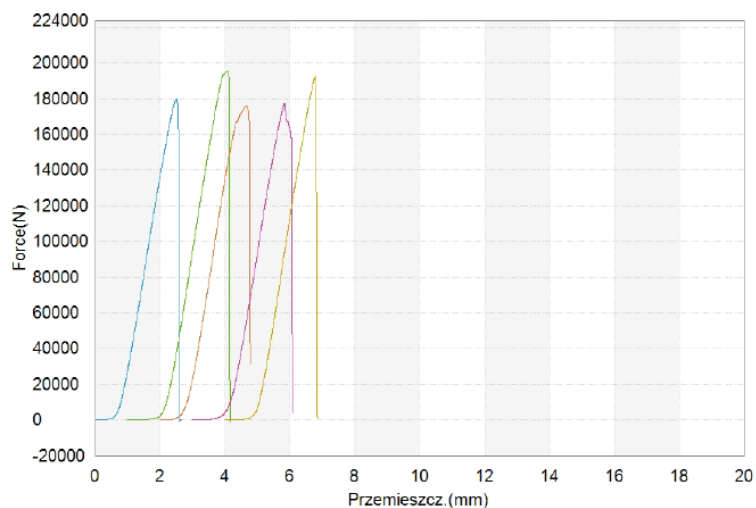
Rysunek 63 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-2/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	39,7100	40,0000	175457,50	110
1_2	39,6600	40,0000	159809,90	101
1_3	39,4800	40,0000	149359,90	94,6
1_4	40,0600	40,0000	157372,60	98,2
1_5	40,5100	40,0000	167100,40	103
Średnia	39,8840	40,0000	161820,00	101
Odchylenie Standardowe	0,40820	0,00000	9911,33	5,76958
Maksimum	40,5100	40,0000	175457,50	110



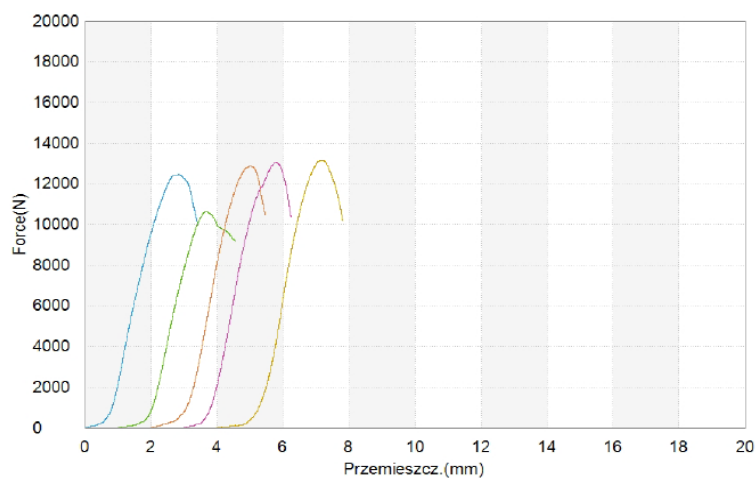
Rysunek 64 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-3/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	39,8100	40,0000	179791,10	113
1_2	40,7300	40,0000	195712,80	120
1_3	41,1600	40,0000	176030,00	107
1_4	40,1100	40,0000	177637,00	111
1_5	40,3300	40,0000	192870,80	120
Średnia	40,4280	40,0000	184408,30	114
Odchylenie Standardowe	0,52907	0,00000	9175,65	5,71839
Maksimum	41,1600	40,0000	195712,80	120



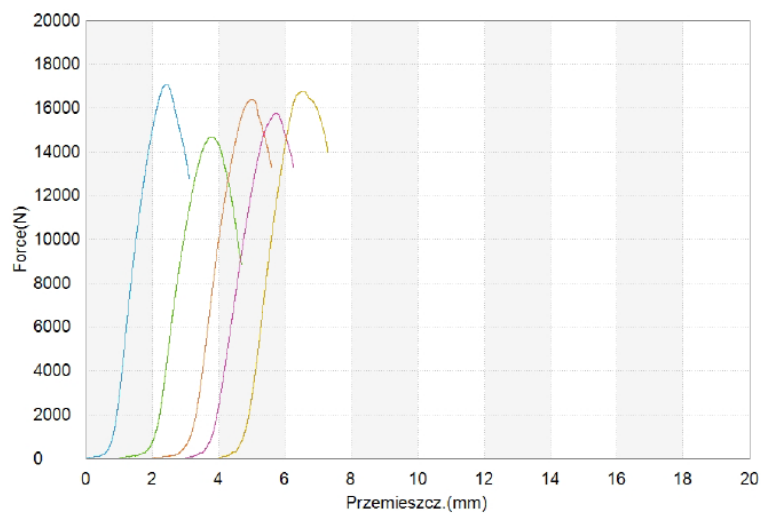
Rysunek 65 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-4/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	43,5100	40,0000	12460,16	7,16
1_2	42,5000	40,0000	10636,04	6,26
1_3	43,4100	40,0000	12856,60	7,40
1_4	42,1600	40,0000	13038,16	7,73
1_5	41,4800	40,0000	13140,33	7,92
Średnia	42,6120	40,0000	12426,26	7,29
Odchylenie Standardowe	0,85754	0,00000	1033,87	0,64814
Maksimum	43,5100	40,0000	13140,33	7,92



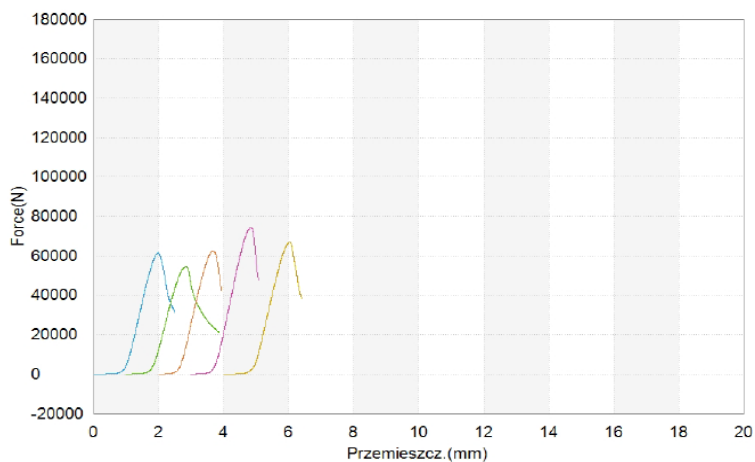
Rysunek 66 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-1/J. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	42,2700	40,0000	17068,26	10,1
1_2	42,4300	40,0000	14670,60	8,64
1_3	41,7800	40,0000	16390,69	9,81
1_4	42,0300	40,0000	15779,35	9,39
1_5	42,2100	40,0000	16778,99	9,94
Średnia	42,1440	40,0000	16137,58	9,58
Odchylenie Standardowe	0,24876	0,00000	951,577	0,58577
Maksimum	42,4300	40,0000	17068,26	10,1



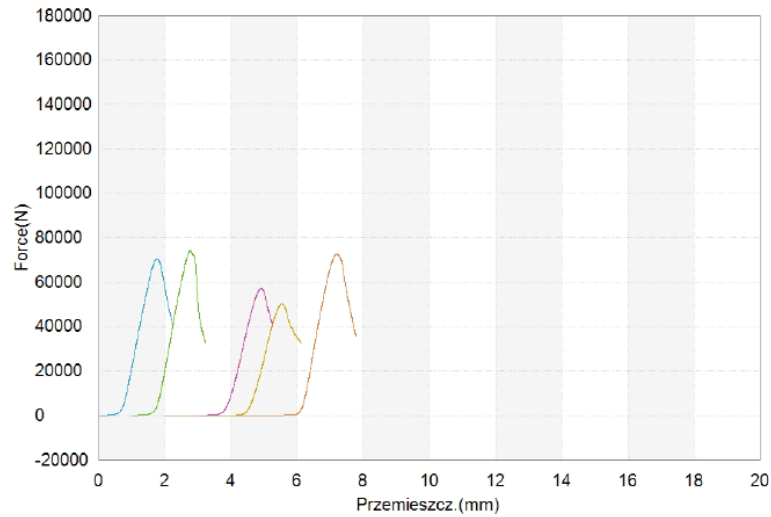
Rysunek 67 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-2/J. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,1500	40,0000	61630,34	38,4
1_2	39,5800	40,0000	54420,98	34,4
1_3	39,8800	40,0000	62586,32	39,2
1_4	39,5500	40,0000	74385,27	47,0
1_5	39,0800	40,0000	66866,06	42,8
Średnia	39,6480	40,0000	63977,79	40,4
Odchylenie Standardowe	0,40084	0,00000	7338,89	4,76319
Maksimum	40,1500	40,0000	74385,27	47,0



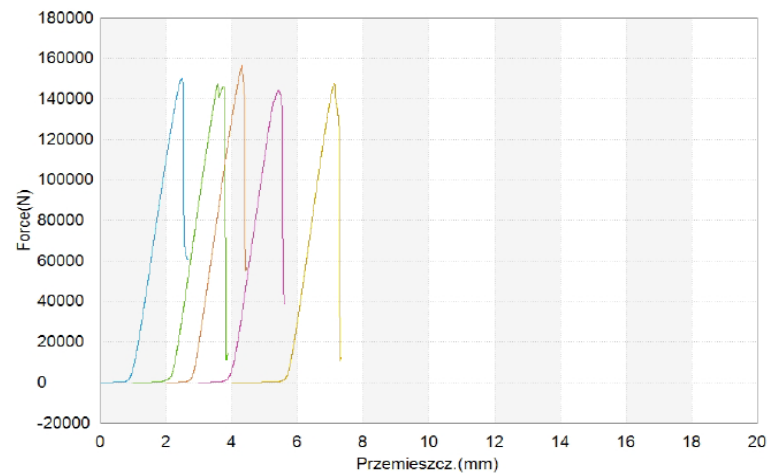
Rysunek 68 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-3/J. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	39,6800	40,0000	70397,45	44,4
1_2	38,6500	40,0000	74071,46	47,9
1_3	39,2600	40,0000	72532,78	46,2
1_4	40,7900	40,0000	57128,63	35,0
1_5	40,3800	40,0000	50125,10	31,0
Średnia	39,7520	40,0000	64851,08	40,9
Odchylenie Standardowe	0,85637	0,00000	10621,6	7,45252
Maksimum	40,7900	40,0000	74071,46	47,9



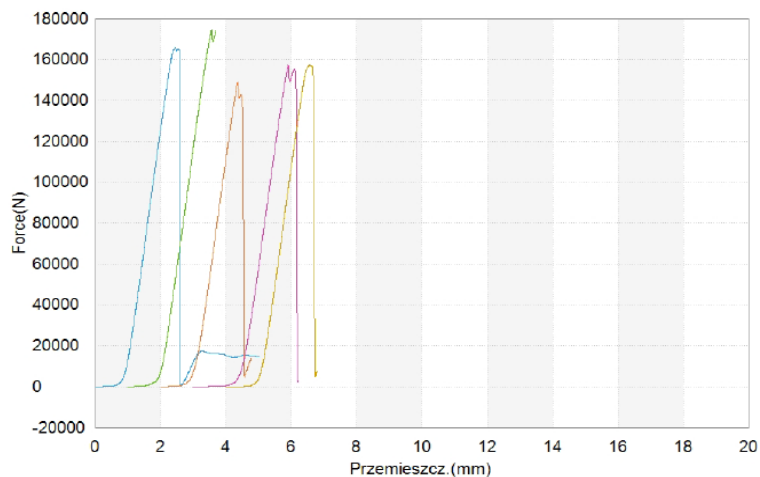
Rysunek 69 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-4/J. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	39,7800	40,0000	149961,90	94,2
1_2	40,0100	40,0000	147282,90	92,0
1_3	39,9600	40,0000	156464,10	97,9
1_4	40,1200	40,0000	144087,30	89,8
1_5	39,9800	40,0000	147871,20	92,5
Średnia	39,9700	40,0000	149133,50	93,3
Odchylenie Standardowe	0,12288	0,00000	4607,23	3,02275
Maksimum	40,1200	40,0000	156464,10	97,9



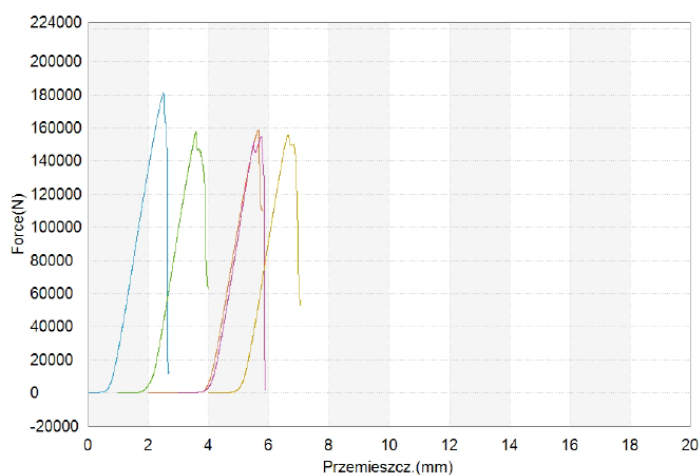
Rysunek 70 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-1/K. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,1500	40,0000	165812,40	103
1_2	41,0000	40,0000	174232,30	106
1_3	40,7400	40,0000	148793,30	91,3
1_4	40,6100	40,0000	157384,90	96,9
1_5	40,5700	40,0000	157427,50	97,0
Średnia	40,6140	40,0000	160730,10	98,8
Odchylenie Standardowe	0,30908	0,00000	9653,03	5,75700
Maksimum	41,0000	40,0000	174232,30	106



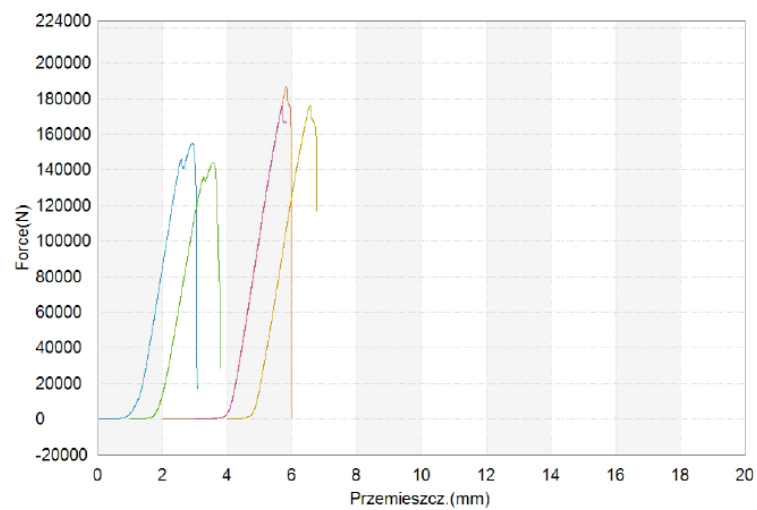
Rysunek 71 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-2/K. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	42,0400	--	40,0000	181663,20	108
1_2	40,4000	--	40,0000	157863,80	97,7
1_3	38,8900	--	40,0000	158832,20	102
1_4	42,1600	--	40,0000	154821,70	91,8
1_5	41,8200	--	40,0000	155798,20	93,6
Średnia	41,0220	--	40,0000	161795,80	98,6
Odchylenie Standardowe	1,38033	--	0,00000	11220,1	6,55683
Maksimum	42,1600	--	40,0000	181663,20	108



Rysunek 72 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-3/K. Opracowanie własne

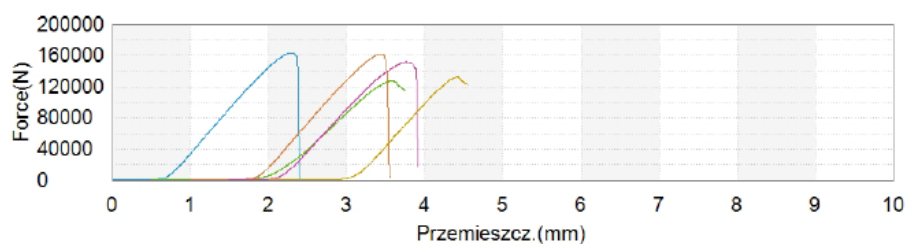
Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max_Force Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,4100	40,0000	155390,00	96,1
1_2	40,7100	40,0000	144211,70	88,6
1_3	41,0700	40,0000	187009,70	114
1_4	40,4400	40,0000	176158,40	109
1_5	40,9200	40,0000	176197,10	108
Średnia	40,7100	40,0000	167793,40	103
Odchylenie Standardowe	0,29009	0,00000	17462,8	10,4507
Maksimum	41,0700	40,0000	187009,70	114



Rysunek 73 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-4/K. Opracowanie własne

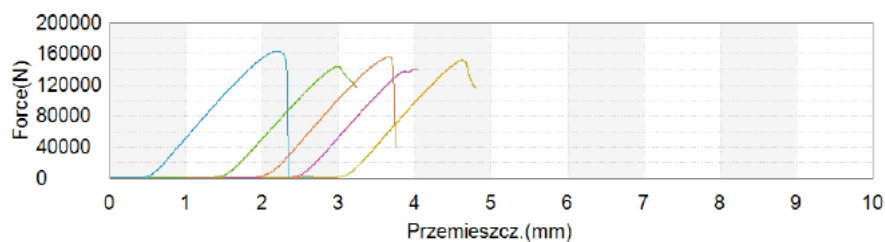
Test nr 2 - ściskanie

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,2100	39,1800	40,0000	163181,00	104
1_2	39,0600	39,1800	40,0000	127672,30	83,4
1_3	39,3000	39,1800	40,0000	161872,00	105
1_4	40,2900	39,1800	40,0000	151639,10	96,1
1_5	39,5100	39,1800	40,0000	132347,90	85,5
Średnia	39,6740	39,1800	40,0000	147342,50	94,8
Odchylenie Standardowe	0,55012	0,00000	0,00000	16524,1	10,0849
Maksimum	40,2900	39,1800	40,0000	163181,00	105



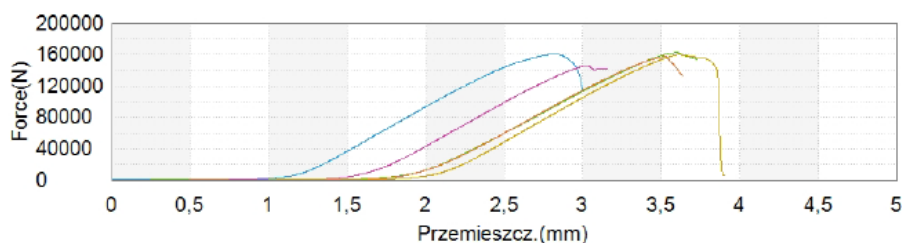
Rysunek 74 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-1/L. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	39,9300	39,1800	40,0000	163322,50	104
1_2	39,2500	39,1800	40,0000	143734,70	93,5
1_3	38,5200	39,1800	40,0000	155744,70	103
1_4	39,0100	39,1800	40,0000	140879,00	92,2
1_5	39,7500	39,1800	40,0000	151798,70	97,5
Średnia	39,2920	39,1800	40,0000	151095,90	98,0
Odchylenie Standardowe	0,56879	0,00000	0,00000	9085,25	5,36498
Maksimum	39,9300	39,1800	40,0000	163322,50	104



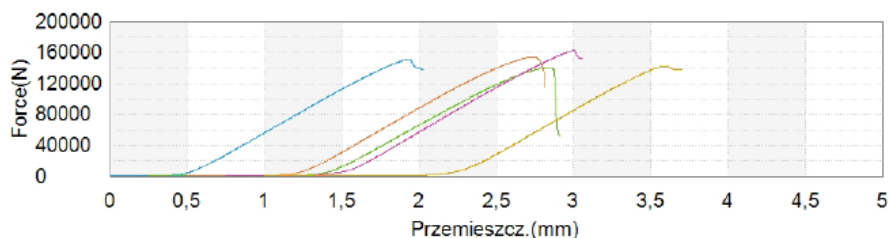
Rysunek 75 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-2/L.. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,8700	39,1800	40,0000	160074,40	100
1_2	40,9500	39,1800	40,0000	162334,70	101
1_3	40,3000	39,1800	40,0000	157123,20	99,5
1_4	41,0800	39,1800	40,0000	146127,30	90,8
1_5	39,9100	39,1800	40,0000	159818,10	102
Średnia	40,6220	39,1800	40,0000	157095,50	98,7
Odchylenie Standardowe	0,49736	0,00000	0,00000	6403,86	4,49755
Maksimum	41,0800	39,1800	40,0000	162334,70	102



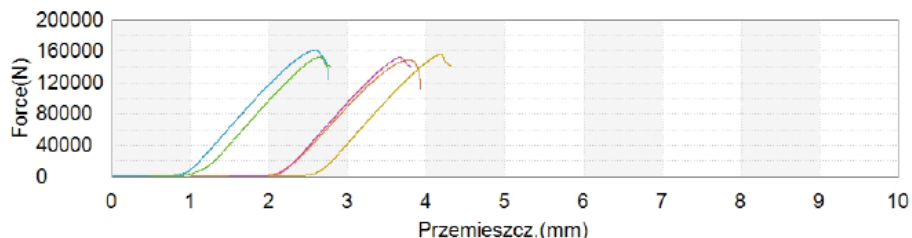
Rysunek 76 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-3/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	41,0800	39,1800	40,0000	150734,00	93,7
1_2	40,1300	39,1800	40,0000	140592,60	89,4
1_3	40,2100	39,1800	40,0000	154167,90	97,9
1_4	39,7500	39,1800	40,0000	162517,30	104
1_5	40,3500	39,1800	40,0000	141989,10	89,8
Średnia	40,3040	39,1800	40,0000	150000,20	95,0
Odchylenie Standardowe	0,48742	0,00000	0,00000	9045,26	6,11335
Maksimum	41,0800	39,1800	40,0000	162517,30	104



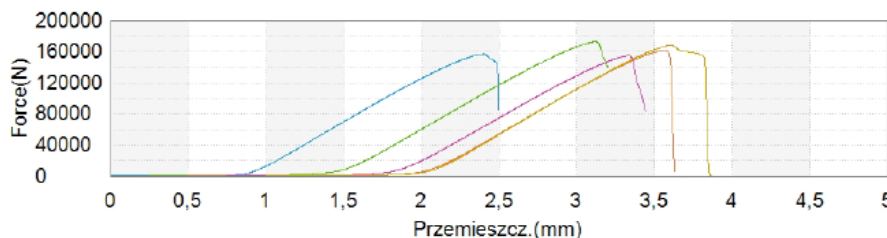
Rysunek 77 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-4/Ł. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,2000	39,1800	40,0000	161286,20	102
1_2	40,2900	39,1800	40,0000	152215,60	96,4
1_3	39,7500	39,1800	40,0000	148385,10	95,3
1_4	39,4400	39,1800	40,0000	151943,50	98,3
1_5	39,9400	39,1800	40,0000	155884,30	99,6
Średnia	39,9240	39,1800	40,0000	153942,90	98,3
Odchylenie Standardowe	0,34457	0,00000	0,00000	4887,83	2,64518
Maksimum	40,2900	39,1800	40,0000	161286,20	102



Rysunek 78 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-5/L. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1_1	40,2900	39,1800	40,0000	156878,20	99,4
1_2	40,7300	39,1800	40,0000	172734,30	108
1_3	40,6200	39,1800	40,0000	161255,10	101
1_4	40,6500	39,1800	40,0000	154686,20	97,1
1_5	40,5900	39,1800	40,0000	168228,60	106
Średnia	40,5760	39,1800	40,0000	162756,50	102
Odchylenie Standardowe	0,16817	0,00000	0,00000	7606,55	4,56399
Maksimum	40,7300	39,1800	40,0000	172734,30	108

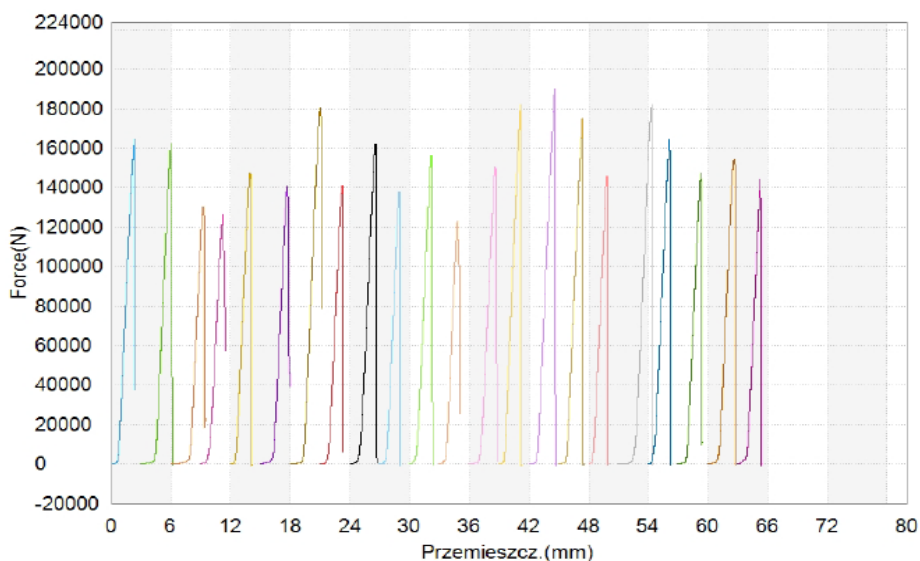


Rysunek 79 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-6/L.. Opracowanie własne.

Test nr 3 - ściskanie

Próbka numer	GS-3	Sprawdzenie bieżące urządzeń wg instrukcji PB-107/1-3	Sprawne
Maszyna wytrzymałościowa	SM1-131-P-W-Sw	Summiarka	BL5-138-P-W-Sw
Termohigrometr	BL5-150-P-W	Temperatura	22
Wilgotność	50	Data Testu	22.03.2024
Prędkość	10mm/min		

Nazwa Parametry	Szerokość	Długość	Grubość	Max_Force	Wytrzymałość
Jednostka	mm	mm	mm	Wyznacz w całym zakresie N	Wyznacz w całym zakresie MPa
1_1	39,5800	--	40,0000	164605,10	104
1_2	40,2500	--	40,0000	162630,50	101
1_3	39,9300	--	40,0000	130526,70	81,7
1_4	40,1800	--	40,0000	126512,70	78,7
1_5	40,2900	--	40,0000	147248,20	91,4
1_6	40,7700	--	40,0000	140575,10	86,2
1_7	40,7700	--	40,0000	180959,80	111
1_8	40,6100	--	40,0000	141113,60	86,9
1_9	40,9600	--	40,0000	162161,90	99,0
1_10	40,0300	--	40,0000	137801,40	86,1
1_11	40,2600	--	40,0000	156228,80	97,0
1_12	40,4800	--	40,0000	123117,90	76,0
1_13	41,2600	--	40,0000	150566,00	91,2
1_14	40,2200	--	40,0000	182310,30	113
1_15	40,1700	--	40,0000	190167,50	118
1_16	40,7800	--	40,0000	174951,30	107
1_17	40,4300	--	40,0000	146001,90	90,3
1_18	40,2100	--	40,0000	182185,70	113
1_19	40,2200	--	40,0000	164795,30	102
1_20	39,7800	--	40,0000	147353,30	92,6
1_21	40,2700	--	40,0000	154607,30	96,0
1_22	39,9900	--	40,0000	144589,50	90,4
Średnia	40,3382	--	40,0000	155045,90	96,0
Odchylenie Standardowe	0,39610	--	0,00000	18953,8	11,6358
Maksimum	41,2600	--	40,0000	190167,50	118



Rysunek 80 Wyniki prób ściskania – próbki uzyskane w ramach testu nr 3 (rozdział 6.2).

Opracowanie własne

7.2.3. Analiza wyników

Analiza otrzymanych wyników badań wytrzymałościowych ma pozwolić na określenie wpływu zmienności składu wypełniacza, uzyskanej krzywej uziarnienia, rodzaju popiołu i powtarzalności techniki formowania próbek na badane właściwości mechaniczne. Dla eliminacji wpływu temperatury podczas utwardzania na wyniki badań, wszystkie próbki były sezonowane w temperaturze otoczenia (22°C) na stanowisku badawczym. Jako parametr stały przyjęto również jednakowy udział objętościowy lepiszcza wynoszący dla testu nr 1 18 % we wszystkich typach wypełnienia.

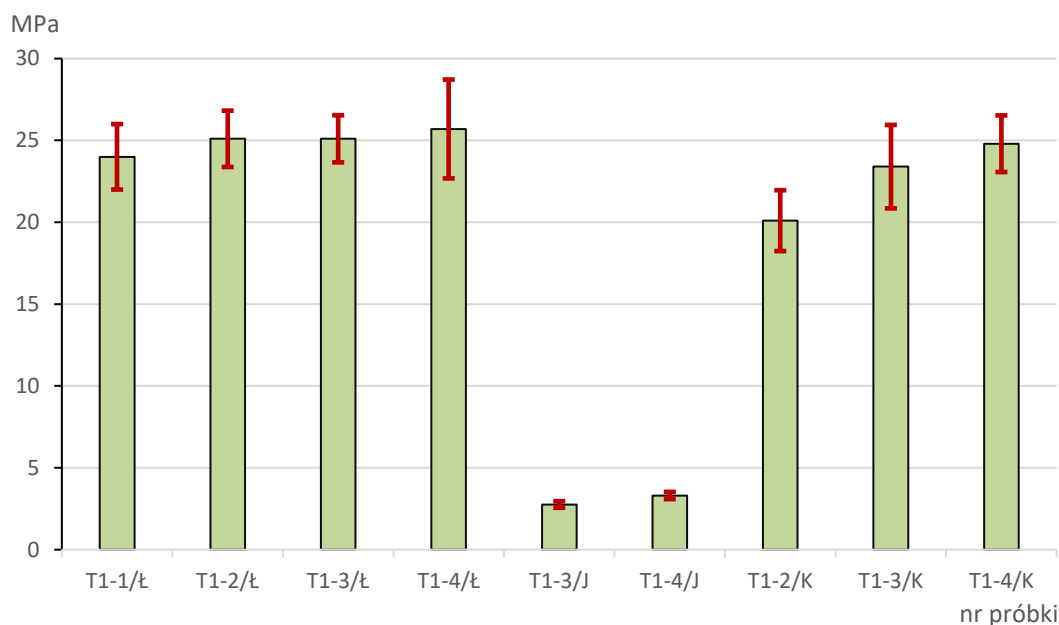
Jak wskazują wyniki badań zawartych w publikacji [108], prawdopodobnie można było uzyskać wyższe parametry wytrzymałościowe kompozytu wykonanego na bazie badanych wypełnień w wyniku zwiększenia udziału żywicy. Jednakże, wiązałoby się to ze wzrostem kosztu materiału. Zawartość żywicy przyjęta w ramach pracy jest opcją minimalną i można ją traktować jako punkt odniesienia dla innych alternatywnych składów, opracowywanych np. w celu poprawy właściwości mechanicznych betonów lub ich szczelności.

Kolejnym ustalonym parametrem były przedziały ziarnowe wypełniacza ustalone w zakresie 0 – 6,3 mm z (pojedyncze ziarno maksymalnie do 8 mm). Jak wskazują autorzy publikacji [108], kompozyty zawierające ziarna o większych rozmiarach będą prawdopodobnie osiągać wyższą wytrzymałość na ściskanie co przypisuje się efektowi, że większe ziarna mają mniejszy stosunek powierzchni do objętości co pozwala danej ilości żywicy w pełni pokryć wszystkie ziarna wypełnienia powodując uzyskanie wyższej wytrzymałości na ściskanie. Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że w badanym typie popiołów (fluidalne denne) duże cząstki – o średnicy powyżej 6 mm – występują relatywnie rzadko i mają nieregularne kształty. Właściwości mechaniczne zawierających je betonów, szczególnie przy wyznaczaniu ich zastosowaną metodyką opartą o normę PN-EN 196-1 na beleczkach 160x40x40 mm, najpewniej wykazałyby duże rozrzuty uzyskanych wyników. Przyjmując powyższe założenie należy zinterpretować uzyskane wyniki badań jako wskaźnikowe. W rzeczywistych aplikacjach należałoby rozszerzyć przedziały ziarnowe do zakresów prezentowanych w opracowaniach i normach [64, 109], co skutkowało by spodziewanym wzrostem parametrów wytrzymałościowych.

Przyjęta matryca kombinacji trzech typów popiołów i czterech kompozycji wypełniacza zgodnie z Tabelami 9-12 pozwoliła na wskazanie korelacji pomiędzy składnikami a uzyskanymi wynikami oraz na porównanie wyników w zależności od rodzaju popiołu dennego.

Wstępna ocena próbek uzyskanych w ramach *testu nr 1* (Rysunek 40-41), próbka T1-2/Ł wskazała znaczące różnice w teksturze. Próbka z popiołu dennego z elektrowni Jaworzno II bez dodatku mikrowypełniacza wykazywała cechy wysokiej porowatości, w przeciwieństwie do próbki wykonanej z popiołu z Elektrowni Łagisza z dodatkiem mikrowypełniacza. Wyniki badań wytrzymałościowych na ściskanie i zginanie potwierdzają zależności wskazane w wielu publikacjach, w tym [48], że dodatek mikrowypełniaczy wpływa znacząco na poprawę parametrów

wytrzymałościowych. Dodatek popiołu lotnego skutkuje poprawą urabialności mieszanki polimerobetonowej i ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne. Według danych w opracowaniu [110], w wyniku dodania 15% popiołu lotnego do wypełniacza betonu polimerowego uzyskano niemal 30% zwiększenie wytrzymałości na ściskanie. Na Rysunku 81 pokazano zestawienie wytrzymałości na zginanie wyznaczonej w przeprowadzonych próbach.



Rysunek 81 Wartości średnie uzyskanych wyników badania wytrzymałości na zginanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabela 19. Opracowanie własne

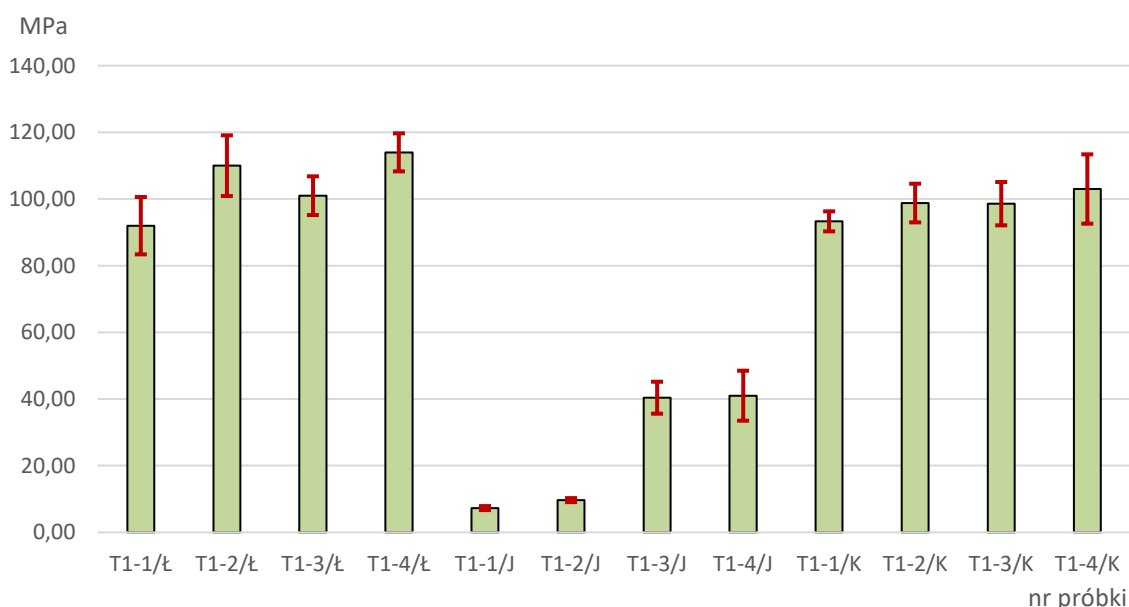
Dla próbki i T1-2/Ł wzrost wytrzymałości na zginanie w wyniku dodatku mączki wapiennej wyniósł 7% w stosunku T1-1/Ł (Rysunek 46 i Rysunek 47), natomiast dla próbek T1-3/Ł i T1-4/Ł (Rysunek 48 i Rysunek 49) różnica wyniosła 2%. Popioły denne z elektrowni Łagisza cechuje po kalibracji składu ziarnowego do przedziału 0 – 6,3 mm bardzo korzystna krzywa ziarnowa, najbardziej zbliżona do teoretycznej (Rysunek 22). Kompozycja uzupełniona przez mikrowypełniacze i kruszywa mineralne pozwoliła na uzyskanie betonu polimerowego o parametrach wytrzymałościowych wyższych o ponad 40% od prezentowanych w publikacji [34], rozpatrującej zastosowanie popiołów dennych jako wypełniaczy betonów polimerowych.

Ze względu na niskie przewidywane (i uzyskiwane w próbach wstępnych) poziomy wytrzymałości betonów wytworzonych na bazie popiołu z Elektrowni Jaworzno II postanowiono nie uwzględniać ich w ramach szerszej analizy. Popiół z Elektrowni Jaworzno II to piaszkowa struktura o wąskim przedziale ziarnowym (80% mieści się w przedziale 0,1 -0,6 mm). Uzyskanie kompozytu o wysokich parametrach wytrzymałościowych, bazującego na takim popiele jest możliwe przy odpowiednio dobranym składzie ziarnowym z zawartością dodatkowego kruszywa oraz podwyższonej ilości lepiszcza.

W przypadku wypełnienia opartego na popiele z elektrociepłowni Katowice, wystąpiła podobna korelacja przy badaniu próbek w teście wytrzymałości na zginanie, w którym próbki uzupełnione

kruszywem mineralnym wykazały 5% wzrost parametru wytrzymałości z mikrowypełniaczem, odpowiednio 23,4 i 24,8 MPa (Rysunek 53 i Rysunek 54). Przyczyną tak niewielkich różnic może być krzywa składu ziarnowego popiołu po kalibracji - Rysunek 28, z której wynika, że popiół w swoim składzie zawiera ok 5% frakcji o ziarnach mniejszych od 45 μ m, czyli dodatek mikrowypełniacza wzmocnił parametry wytrzymałościowe, ale w mniejszej skali niż w pozostałych popiołach.

Nie uzyskano wyniku badania dla próbki T1-1/K która uległa złamaniu w trakcie przygotowania stanowiska badawczego. Próbka nie została odtworzona ze względu na prawdopodobne zniekształcenia wyników spowodowane zmiennymi warunkami wykonania mieszanki, formowania i otoczenia. Zestawienie wytrzymałości na ściskanie uzyskanej dla próbek wytworzonych w ramach *testu nr 1* pokazano na Rysunku 82.



Rysunek 82 Wartości średnie uzyskanej wytrzymałości na ściskanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabelą 19. Opracowanie własne

W przypadku wytrzymałości na ściskanie dla kompozytu wykonanego z popiołu z elektrowni Łagisza różnica pomiędzy wartościami średnimi dla kompozycji T1-1/Ł opartej na samym popiele i kompozycji T1-2/Ł opartej na popiele z 5% dodatkiem mikrowypełniacza wyniosła 13,8% (Rysunek 62 i Rysunek 63). Dla kompozycji uzupełnionej dodatkowo kruszywem mineralnym w kompozycje T1-3/Ł i T1-4/Ł wpływ mikrowypełniacza to wzrost parametru o ponad 14%, a 20% dodatku kruszywa naturalnego spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie o 8% (Rysunek 64 i Rysunek 65). Wyniki te potwierdzają wnioski wysunięte przez autorów w publikacji [108].

W przypadku próbek otrzymanych z popiołu z elektrowni Jaworzno II, próbka T1-1/J w stosunku T1-2/J wykazuje wzrost wartości o 31% (Rysunek 66 i Rysunek 67). Przy czym osiągnięty wynik jest niemal 10 krotnie niższy od uzyskanych dla próbek z popiołu z elektrowni Łagisza. Już wstępna ocena

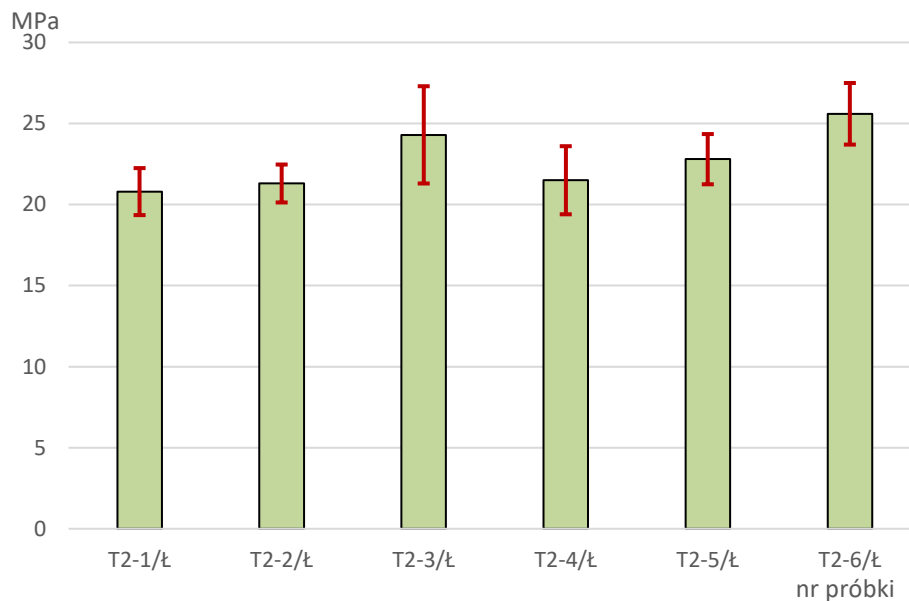
próbki (Rysunek 40), wskazywała na bardzo porowatą strukturę, w której ze względu na uziarnienie popiołu, zawarto zbyt małą ilość lepiszcza lub zawibrowanie próbki spowodowało rozluźnienie wypełniacza.

W przypadku uzupełniania o kruszywo mineralne (Rysunek 68 i Rysunek 69), mieszanka zachowywała się już inaczej i pozwalała się zagęścić, jednak tekstura powierzchni próbek również była porowata. Wystąpiła znacząca poprawa wytrzymałości, spowodowana przez dodatek 20% kruszywa. Niezaprzeczalnie, istotny wpływ na wyniki miała tu również technika formowania i zagęszczania.

Próbki betonu polimerowego oparte na popiele dennym z elektrociepłowni Katowice generują o tyle ciekawe wyniki, że występuje w ich przypadku niewielki wpływ mikrowypełniacza na zmianę parametrów wytrzymałościowych. Porównanie próbek T1-2/K z dodatkiem mączki kamienia wapiennego i T1-1/K pokazuje wzrost tylko o 5% - Rysunek 70 Rysunek 71. Jeszcze niższa różnica, 4% wystąpiła dla próbek T1-3/K i T1-4/K uzupełnionych kruszywem mineralnym (Rysunek 72 i Rysunek 73). Oznacza to ogólnie, że popioły o niższych frakcjach ziarnowych nie są podatne na wzrosty wytrzymałości (poprawę spójności) po dodaniu mikrowypełnienia. Wskazuje to na fakt, że poprawa spójności i wytrzymałości polimerobetonu po dodaniu drobnego wypełniacza wynika w większym stopniu z samego rozmiaru cząstek niż z ich cech mechanicznych.

Wyniki *testu nr 1* jednoznacznie wskazały, że najwyższe parametry mechaniczne można uzyskać dla wypełniacza bazującego na popiele dennym z elektrowni Łagisza, oraz że badaniu i optymalizacji w takim wypadku powinien być poddany wpływ pozostałych dwóch składników, tj. mikrowypełniacza i kruszywa mineralnego.

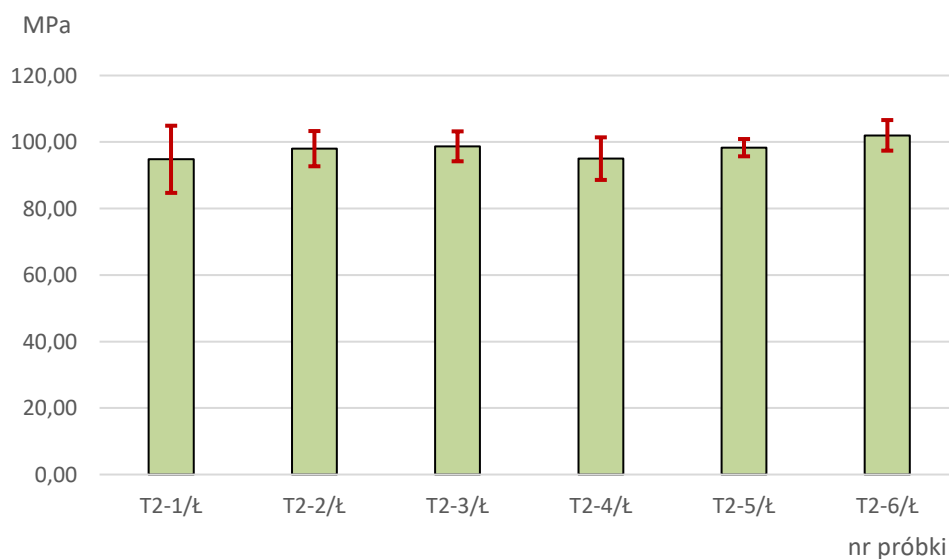
W teście nr 2 ilość żywicy została zmniejszona z 18% do ok 13,5 – 14% % objętościowych - uzyskano mieszankę o strukturze „mokrego piasku” bez efektu grawitacyjnego rozplywu usypanego stożka. Zróżnicowany został natomiast udział mikrowypełniacza i kruszyw mineralnych. Zwiększenie ilości żywicy, zgodnie z literaturą [106,108,111] spowodowało by prawdopodobnie wzrost parametrów wytrzymałościowych, jednakże należy podkreślić że jest to najbardziej kosztowny składnik kompozytu [112], stąd częściej używane są żywice poliestrowe czy winylowe a rzadziej epoksydowe. Wyniki uzyskanej wytrzymałości na zginanie zostały pokazane zbiorczo na Rysunku 83.



Rysunek 83 Wartości średnie uzyskanej wytrzymałości na zginanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabelą 19. Opracowanie własne.

Wytrzymałość na zginanie w próbkach z dodatkiem kruszywa mineralnego zastępującego popiół w udziale odpowiednio 18, 14 i 10 % wykazał również trend wzrostowy. Dla tej kompozycji wzrost wyniósł odpowiednio 6 i 12%. W *teście nr 2* istotna jest różnica wytrzymałości polimerobetonu pomiędzy próbkami bazującymi na samym popiele i popiele z dodatkiem kruszyw mineralnych. Wskaźnik wytrzymałości na ściskanie jest wyższy 3% na korzyść kompozycji wzmocnionej kruszywem i 5% dla wytrzymałości na zginanie.

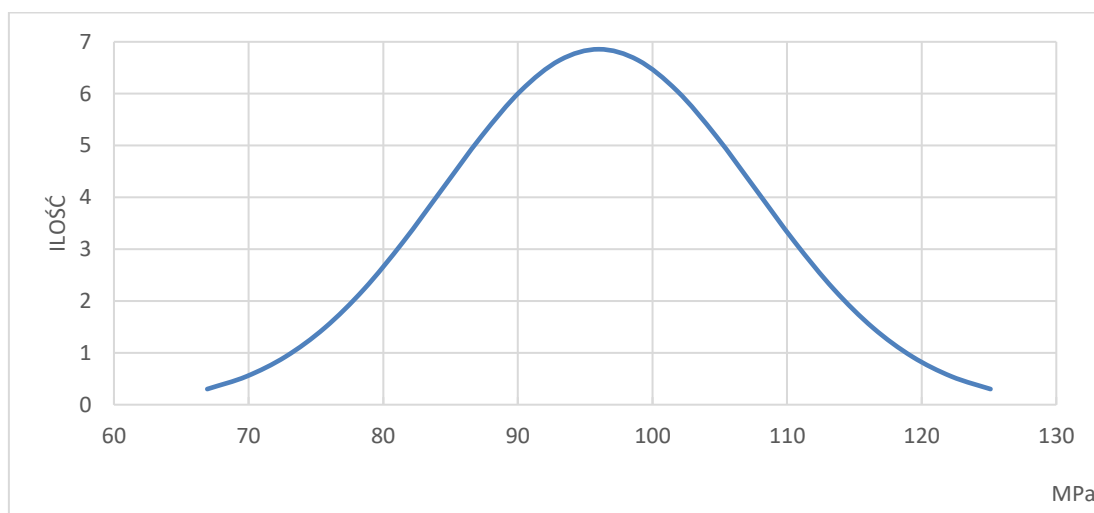
Wyniki uzyskanej wytrzymałości na ściskanie dla próbek wytworzonych w ramach *testu nr 2* zostały pokazane zbiorczo na Rysunku 84.



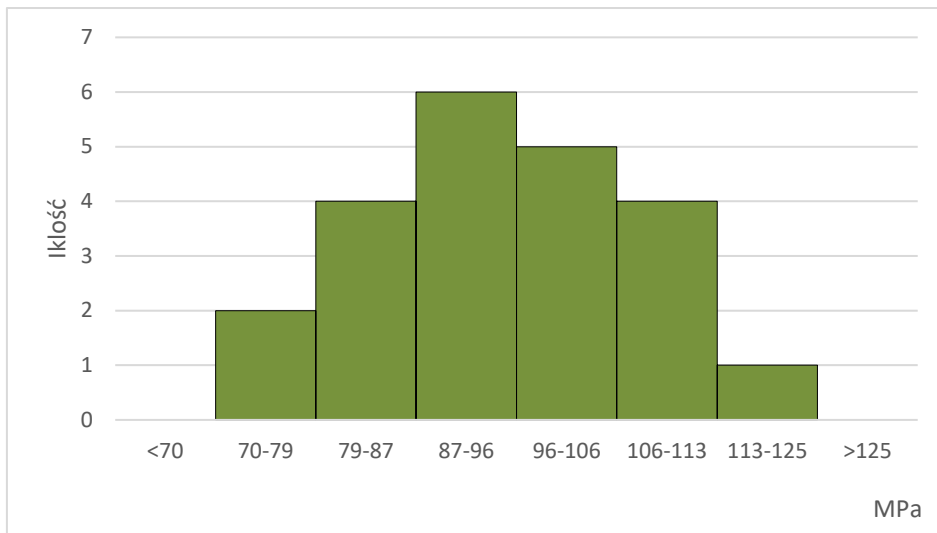
Rysunek 84 Wartości średnie uzyskanej wytrzymałości na ściskanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabelą 19. Opracowanie własne

Wyniki wytrzymałości na ściskania dla kompozycji wypełniacza z popiołu i mączki wapiennej wykazały trend wzrostu parametru, aczkolwiek nie był znaczący. Podniesienie udziału mikrowypełniacza z 5 do 10% skutkowało wzrostem wytrzymałości o 3%, natomiast kolejne zwiększenie ilości wypełniacza dało skutek niespełna 1%. Pomimo znacznej redukcji ilości lepiszcza, a co za tym idzie kosztu kompozytu, spadek parametru wytrzymałościowego w porównaniu z testem nr 1 wynosi ok 10%, przy redukcji udziału objętościowego ilości żywicy o 25%.

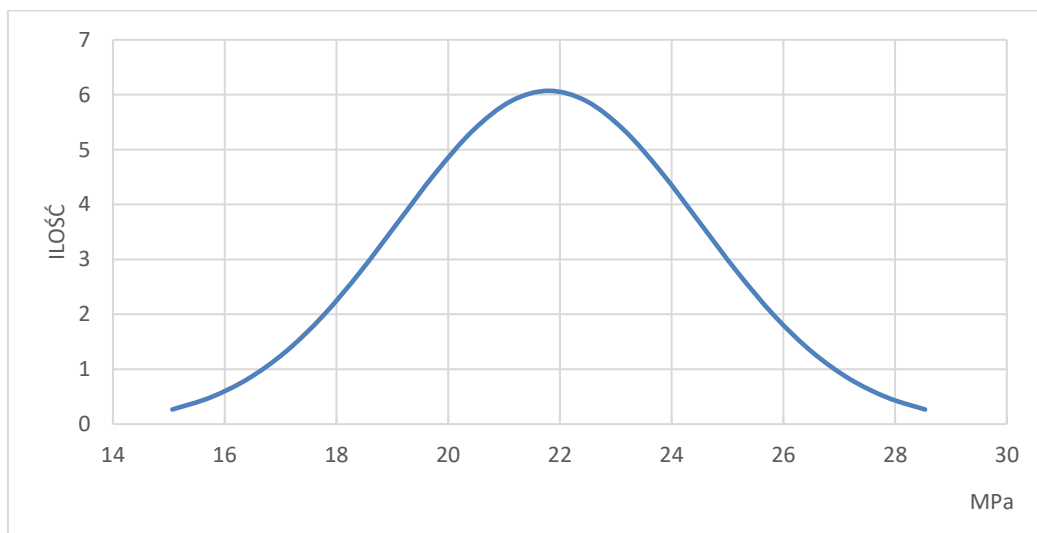
W ramach *testu nr 3* przygotowano próbki do badań wytrzymałościowych ściskania i zginania w większej ilości, głównie w celu oceny wpływu powtarzalności formowania i zagęszczania. Materiał do badań powstał z trzech kolejno wykonanych w jednym dniu mieszanek. Analiza statystyczna dla wytrzymałości na ściskanie została przedstawiona na Rysunkach 85-86, a na zginanie na Rysunkach 87 i 88. Próby przeprowadzono dla 22 próbek wytworzonych według kompozycji T2-3/Ł. Rozkład normalny dla wyników badań w obu przypadkach jest zbieżny z wynikami testu nr dla badanej kompozycji T2-3/Ł.



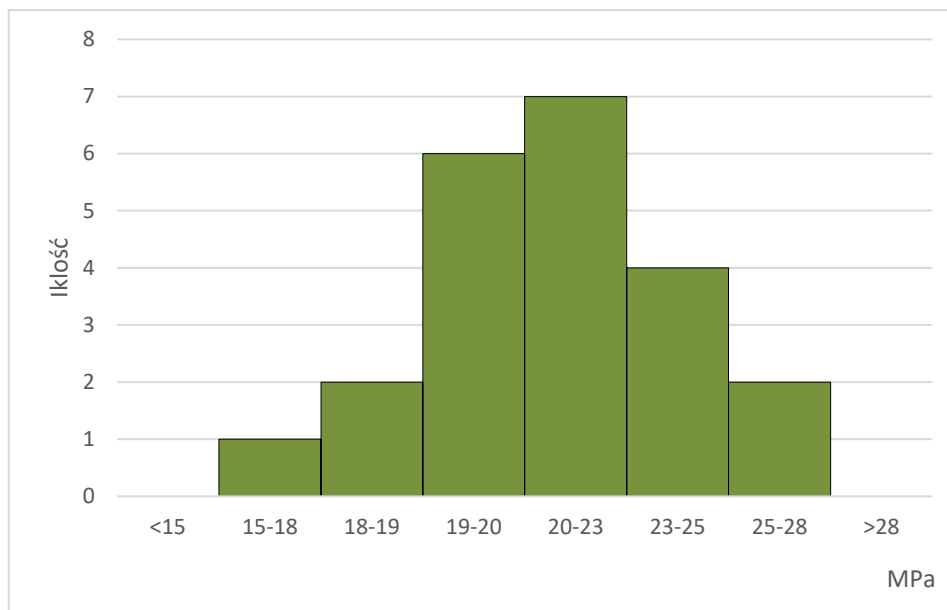
Rysunek 85 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na ściskanie - rozkład ciągły. Opracowanie własne



Rysunek 86 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na ściskanie - histogram. Opracowanie własne



Rysunek 87 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na zginanie - rozkład ciągły. Opracowanie własne



Rysunek 88 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na zginanie – histogram. Opracowanie własne

Analizując zarówno otrzymany rozkład jak też histogram należy uznać że otrzymane wyniki są statystycznie istotne. W obu badaniach wytrzymałości do wąskiego przedziału wyników zalicza się ponad 80% populacji.

7.3. Ocena struktury przełomu

Badanie struktury przełomów zostało wykonane na bazie próbek uzyskanych w *teście nr 2* i złamanych w badaniach wytrzymałości na zginanie. Jako instrument optyczny użyty został mikroskop cyfrowy USB Dino-Lite AM4113ZT (Tajwan) - Rysunek 89, wyposażony w czujnik o rozdzielczości 1,3 megapiksela oraz wbudowany filtr polaryzacyjny, który redukuje odbicia. Powiększenie max do 200x, fotografie wykonane bez kalibracji.



Rysunek 89 Stanowisko do badania przełomów próbek polimerobetonowych. Opracowanie własne

Prezentowane na rysunku

Rysunek **90** wybrane obrazy powierzchni przełomu są naturalne, bez żadnej dodatkowej obróbki. Ze względu na charakter badań, skala makro z 200-krotnym powiększeniem jest wystarczająca do oceny struktury przełomu i oceny jakości próbki w kontekście zastosowanej techniki zagęszczania jak też dobranej krzywej ziarnowej wypełnienia.



rozerwane ziarno popiołu

a.



rozerwane ziarno popiołu

b.



rozerwane ziarno kruszywa
wapiennego (kalcytu)

c.



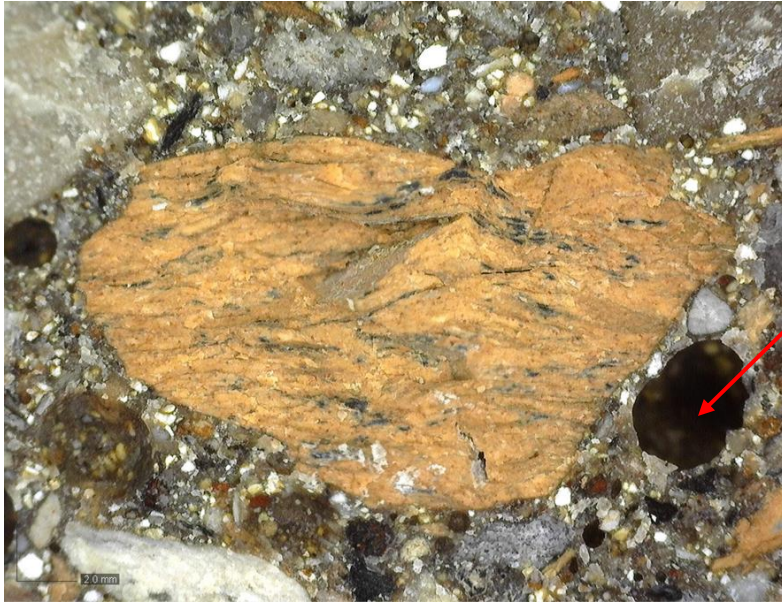
efekt zagęszczenia wypełniacza

d.



pęcherze powietrza - niewłaściwe odpowietrzenie mieszanki

e.



pęcherz powietrza – efekt niewłaściwego odpowietrzenia i zagęszczenie wypełniacza

f.



rozerwane ziarno kalcytu

g.



prawidłowo zagęszczona
struktura

h.



strefa właściwego uzupełnienia
przestrzeni pomiędzy „grubymi
ziarnami

i.

Rysunek 90 Obrazy makroskopowe struktur przełomu badanych polimerobetonów (a – i).
Opracowanie własne.

Analiza struktury przełomów próbek z wypełniaczem opartym na popiele uzupełnionym mikrowypełniaczem i z dodatkiem kruszywa mineralnego wskazuje jednoznacznie, że osiągnięty został maksymalny parametr wytrzymałości wynikający z wytrzymałości samych ziaren wypełniacza: Rysunki 90a-90g pokazują rozerwane w wyniku testu zginania ziarna kruszywa wapiennego lub popiołu. Maksymalna uzyskiwalna wytrzymałość próbki wiąże się z na tyle dobrą spójnością, że pękają cząstki wzmacniające, a nie połączenie ze spoiwem. Jest to sytuacja korzystna, optymalna z punktu widzenia teorii umocnienia kompozytów. Taki wynik świadczy też o właściwie dobranej technologii homogenizacji i zagęszczania mieszanki. Każde z ziaren zostało otoczone lepiszczem a przestrzenie

między ziarnami „grynowymi” (> 2mm) wskazują efekt wysokiej gęstości upakowania (Rysunek 90h-i). Przy zapełnianiu formy i zagęszczaniu mechanicznym występuje wymagający rozwiązania problem. Napowietrzona w trakcie homogenizacji mieszanka wymaga dopracowania odpowiedniej techniki wypełnienia formy, tak aby odpowietrzyć mieszankę i uniknąć pęcherzy powietrza powodujących efekt karbu i osłabienie struktury kompozytu.

Rysunek 90e oraz 90f, ukazują pęcherze powietrza zamknięte w strukturze kompozytu pomimo warstwowego wypełniania, mechanicznego zagęszczania i zawibrowania mieszanki w formie. Problem ten występuje również w warunkach przemysłowych i stanowi dość istotny problem. Pewien poziom zagazowania masy betonowej jest po prostu traktowany jako stała cecha technologiczna tych materiałów i "wliczony w koszty" ich eksploatacji.

7.4. Ocena wpływu środowisk agresywnych na właściwości polimerobetonów

Metody testowania odporności chemicznej specyficzne dla betonu polimerowego zostały opracowane i rozpowszechnione przez RILEM (fr. *Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux*) [113]. Beton polimerowy wykazuje lepszą odporność na kwasy, mniejszą przepuszczalność w porównaniu z betonem z cementu portlandzkiego. Wyniki przedstawione w publikacji [114] pokazują również, że największy spadek wytrzymałości obserwuje się w przypadku ekspozycji na roztwór NaOH. Porównanie [115] wpływu zanurzenia w kwasie chlorowodorowym (10%) i kwasie siarkowym (10%) na beton z cementu portlandzkiego i beton polimerowy nie wykazało utraty masy dla betonu polimerowego, podczas gdy zaobserwowano 50% utratę masy dla betonu z cementu portlandzkiego. Badanie porównawcze betonu poliestrowego i epoksydowego pod wpływem różnych czynników chemicznych, przedstawione w artykule [116] wykazało utratę wytrzymałości na zginanie po wystawieniu na działanie czynników chemicznych. Zaobserwowano, że mniejsza degradacja występuje w betonie epoksydowym w porównaniu z betonem poliestrowym. Przebadanie wytworzonych betonów zawierających popiół denny w zakresie odporności chemicznej uznano za celowe i bardzo ważne.

Obecność popiołu, wykazującego specyficzne i różne od klasycznych kruszyw właściwości chemiczne może wpłynąć na degradację betonu przy ekspozycji na chemikalia, a taka ekspozycja może wiązać się z wieloma potencjalnymi zastosowaniami tego materiału.

Jako środowiska testowe zostały wybrane następujące związki:

1. 10% roztwór kwasu siarkowego(VI)
2. 10% roztwór wodorotlenku sodu
3. 10% roztwór chlorku sodu

Dla wykonania beleczek do badań ekspozycyjnych wykorzystana została kompozycja T2-3/Ł (Tabela 15). Stanowisko badawcze stanowiły trzy pojemniki, w których zostały całkowicie zanurzone beleczki.

W każdej z cieczy zanurzone zostały dwie beleczki, trzecia stanowiła próbkę referencyjną. Taki zestaw próbek został poddany próbom zginania, a powstałe w wyniku tychże połówki – próbom ściskania. Podejście to jest zgodne z zaleceniami normy PN-EN 196-1. Czas sezonowania w cieczach wynosił 30 dni (720 godzin). Po 48 godzinnym osuszeniu, próbki zostały poddane testom wytrzymałościowym na trójpunktowe zginanie i ściskanie. Wyniki prób mechanicznych oraz obrazy przełomów próbek pokazano na Rysunkach 91-99.

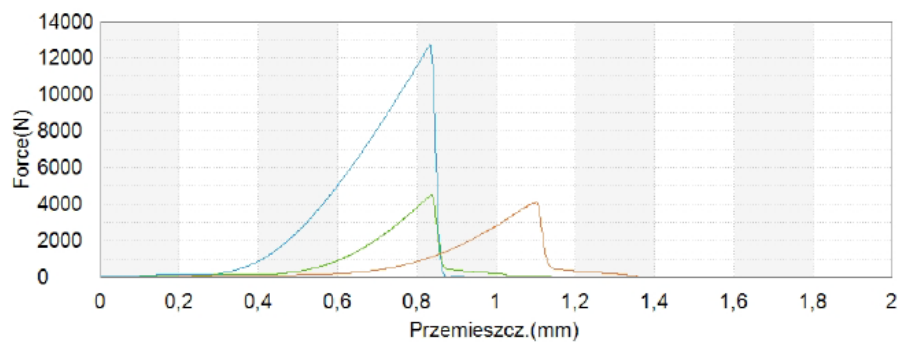
Ekspozycja - środowisko kwasowe



skorodowana powierzchnia
zewnętrzna

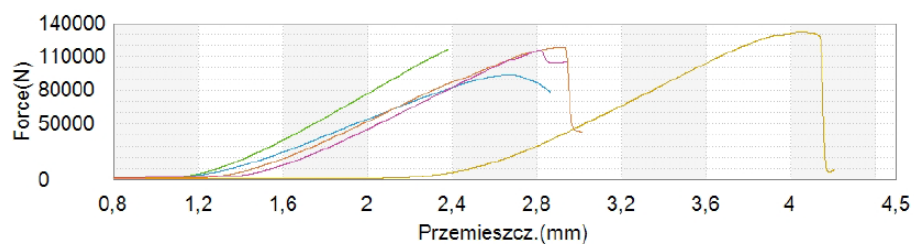
Rysunek 91 Próbki po badaniach niszczących, sezonowane w roztworze H_2SO_4 . Opracowanie własne.

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1	40,34	40,68	12729	28,6	100
2	40,43	40,58	4501	10,1	100
3	40,73	41,08	4076	8,90	100
Średnia	40,50	40,78	7102	15,9	100
Odchylenie Standardowe	0,20421	0,26458	4877,76	11,0437	0,00000



Rysunek 92 Wyniki testu wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w roztworze H₂SO₄.
Opracowanie własne.

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1	40,51	39,18	40,00	93921	59,2
2	40,11	39,18	40,00	117019	74,5
3	40,03	39,18	40,00	118917	75,8
4	39,98	39,18	40,00	116063	74,1
5	40,07	39,18	40,00	132302	84,3
Średnia	40,14	39,18	40,00	115644	73,6
Odchylenie Standardowe	0,21237	0,00000	0,00000	13803,6	9,05191
Maksimum	40,51	39,18	40,00	132302	84,3



Rysunek 93 Wyniki testu wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w roztworze H₂SO₄.
Opracowanie własne

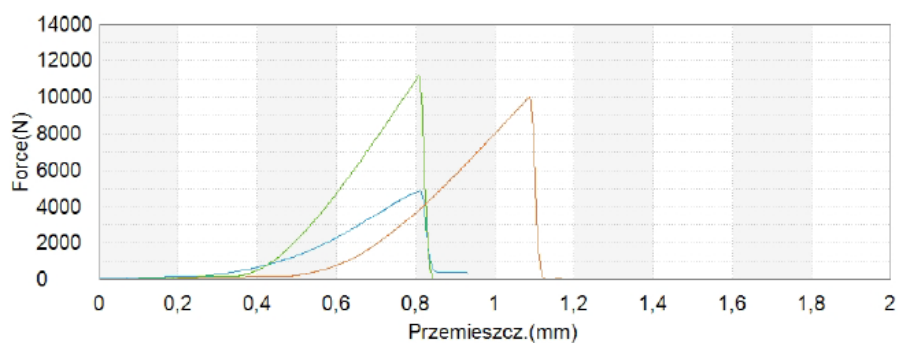


wytworzenie się "skorupy" betonu, prawdopodobnie spenetrowanego przez roztwór

zdegradowana zewnętrzna, powierzchniowa struktura kompozytu

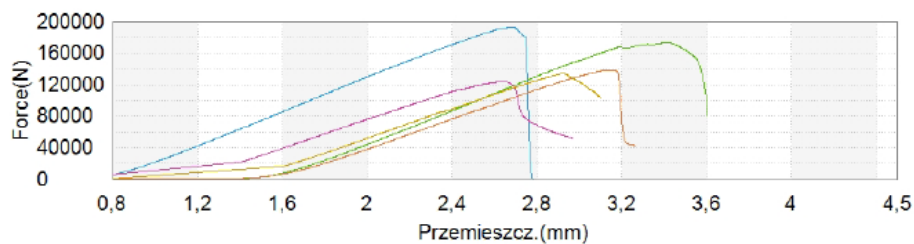
Rysunek 94 Próbkki po badaniach niszczących, sezonowane w roztworze NaOH. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1	40,65	40,23	4862	11,1	100
2	40,73	40,29	11199	25,4	100
3	40,24	40,54	10032	22,8	100
Średnia	40,54	40,35	8698	19,8	100
Odchylenie Standardowe	0,26287	0,16442	3372,64	7,61730	0,00000



Rysunek 95 Wyniki testu wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w roztworze NaOH. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1	39,98	39,18	40,00	192684	123
2	40,18	39,18	40,00	173564	110
3	40,39	39,18	40,00	138534	87,5
4	40,81	39,18	40,00	123515	77,2
5	41,02	39,18	40,00	133872	83,3
Średnia	40,48	39,18	40,00	152434	96,2
Odchylenie Standardowe	0,43259	0,00000	0,00000	29328,3	19,4408
Maksimum	41,02	39,18	40,00	192684	123



Rysunek 96 Wyniki testu wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w roztworze NaOH. Opracowanie własne

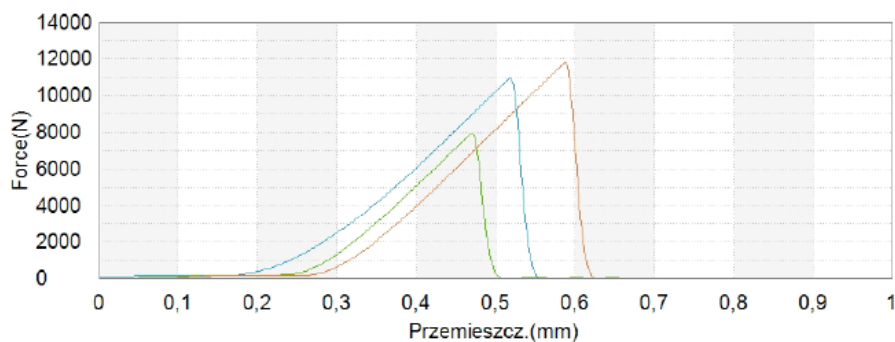
Ekspozycja - środowisko wody słonej



brak śladów wpływu na próbkę

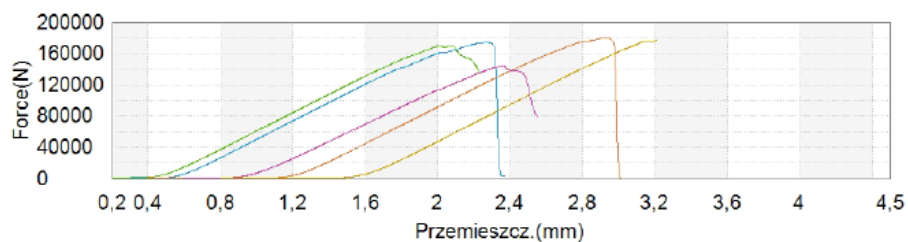
Rysunek 97 Próbkę po badaniach niszczących, sezonowane w roztworze NaCl. Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1	40,28	39,57	10977	26,1	100
2	40,11	39,98	7958	18,6	100
3	40,45	40,05	11803	27,3	100
Średnia	40,28	39,87	10246	24,0	100
Odchylenie Standardowe	0,17000	0,25929	2024,05	4,71487	0,00000



Rysunek 98 Wyniki testu wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w roztworze NaCl.
Opracowanie własne

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1	39,97	39,18	40,00	174142	111
2	39,82	39,18	40,00	169707	109
3	41,13	39,18	40,00	180286	112
4	40,52	39,18	40,00	144226	90,8
5	40,59	39,18	40,00	177070	111
Średnia	40,41	39,18	40,00	169086	107
Odchylenie Standardowe	0,52548	0,00000	0,00000	14432,2	8,98821
Maksimum	41,13	39,18	40,00	180286	112



Rysunek 99 Wyniki testu wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w roztworze NaCl.
Opracowanie własne.

W Tabeli 20 zestawiono średnie wyniki wytrzymałości na zginanie oraz na ściskanie wraz z odchyleniami standardowymi dla wszystkich badanych serii próbek T2-3/Ł.

Tabela 20 Wytrzymałości na zginanie oraz na ściskanie badanych serii próbek T2-3/Ł eksponowanych na czynniki chemiczne.

Seria próbek – rodzaj ekspozycji	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]
Ekspozycja na H₂SO₄	15,9	11	73,6	9,05
Ekspozycja na NaOH	19,8	7,6	96,2	19,4
Ekspozycja na NaCl	24	4,7	107	8,9

Rezultat badań jest zgodny z przedstawionymi w literaturze [115,116,119] skutkami oddziaływania środowisk agresywnych na kompozyty typu polimerobeton. W środowisku kwasowym wystąpiła znacząca utrata wytrzymałości na zginanie, 60 - 65%, co świadczy najpewniej o naruszeniu struktury zewnętrznej i wywołaniu efektu karbu przez powstałe nierówności powierzchni spowodowane rozpuszczeniem i wypłukaniem części materiału. Jednocześnie, wytrzymałość na ściskanie jest niższa o ok 10-15 %. Potwierdza to prawdopodobny wpływ powierzchniowego karbu na wytrzymałość, gdyż podczas zginania wpływ tego typu wad jest znacznie większy niż podczas ściskania. Potwierdza to też obraz próbek po ekspozycji – rysunek 90, gdzie widać zmiany na zewnętrznej powierzchni, ale brak widocznych różnic na przełomie.

Roztwór wodorotlenku sodu spowodował spadek wytrzymałości na zginanie o 25 – 30 %, a na ściskanie o 30 - 40%. Tu ewidentne jest oddziaływanie NaOH nie tylko na powierzchni, ale także co najmniej w obszarze przypowierzchniowym próbek. Na obrazie – rysunek Rysunek 94 – na przełomie próbki widać charakterystyczny odbarwiony obszar penetrujący kilka mm od powierzchni, bez wątplenia stanowiący efekt działania agresywnego roztworu. Negatywny wpływ alkaliów na betony cementowe jest znany od dawna i wiąże się nie tylko z ingerencją chemiczną w proces utwardzania, ale i uszkodzaniem kruszyw. Problem ten najwyraźniej – w pewnym stopniu – dotyczy również polimerobetonów.

W przypadku sezonowania w roztworze chlorku sodu dla obu parametrów wytrzymałościowych wystąpiło najmniejsze obniżenie, co wskazuje na brak intensywnego oddziaływania chemicznego soli na lepiszcze oraz na składniki mineralne, w tym składniki popiołu.

7.5. Ocena sezonowania w wodzie i odporności na zamarzanie polimerobetonów

Metody badania absorpcji wody dla betonu polimerowego i jej skutków w warunkach zamarzania zostały opracowane przez RILEM (fra. *Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux*) [113]. Wpływ długotrwałej ekspozycji betonu polimerowego na działanie wody był przedmiotem badań [117]. Udowodniono, że wystawienie na działanie wody np. czystego poliestru nie powoduje znaczącego spadku jego właściwości. Czynnikiem zmniejszającym wytrzymałość polimerobetonu jest prawdopodobnie degradacja w wyniku dyfuzji wody do polimerobetonu. Autorzy [117] prowadząc długookresowe badania ekspozycji polimerobetonów na wodę (12 miesięcy), zaobserwowali, że zmniejszała się ich wytrzymałość na ściskanie, przy czym największy spadek wytrzymałości wystąpił po pierwszym miesiącu ekspozycji (ok. 720h). Badanie porównawcze betonu poliestrowego i betonu epoksydowego wykazało utratę wytrzymałości na zginanie po wystawieniu na działanie wody dla obu lepszycy. Zaobserwowano jednak, że mniejsza degradacja występuje w betonie epoksydowym w porównaniu do betonu poliestrowego. Seria badań [118] nad skutkami narażenia na działanie czynników atmosferycznych, swobodne rozmrażanie i ekspozycję wody morskiej wskazują, że degradacja betonu polimerowego jest znacząco mniejsza w porównaniu do betonu na bazie cementu portlandzkiego. Jak podaje jedno z opracowań [64], niskie temperatury (-15°C) wpływają pozytywnie np. na wytrzymałość na ściskanie dla poliestrowego betonu polimerowego natomiast dotyczy to próbek suchych a nie poddanych długotrwałej ekspozycji na działanie wody.

W ramach pracy ekspozycji na wodę oraz próbom zamrażania-rozmrażania poddano próbki wykonane wg kompozycji T2-3/Ł. Testy były prowadzone dla dwóch rodzajów próbek:

- próbki suchej,
- próbki sezonowanej w wodzie.

Przeprowadzono 4 cykle zamarzania po 7 dni (160 h) w temperaturze ok. -15°C i rozmrażania w temperaturze pokojowej (24 h). Na Rysunkach 100-101 i Rysunku 105 przedstawiono beleczki po czterech cyklach zamrażania.



pęknięcia powstałe w wyniku penetracji wody i jej zamarzania

a.



b.

Rysunek 100 Próbkki sezonowane w wodzie po czterech cyklach zarażania – widok od (a) przodu i z (b) boku. Opracowanie własne.



Rysunek 101 Próbkki sezonowane w wodzie po czterech cyklach zarażania – widok od góry i z boku. Opracowanie własne.

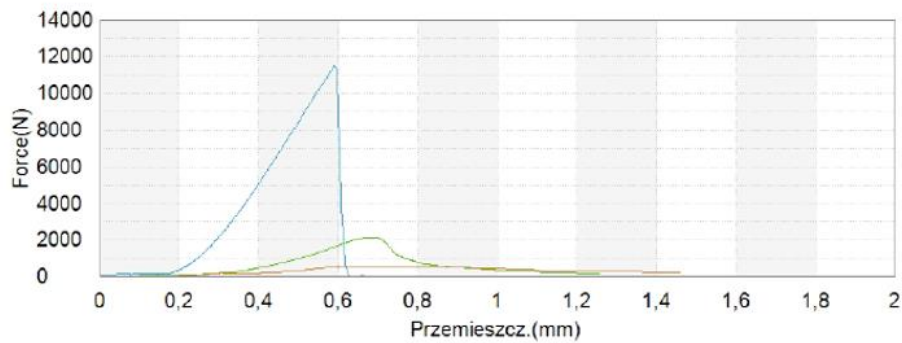
Sezonowanie w wodzie z późniejszym zamrażaniem/rozmrażaniem przyniosło destrukcyjne działanie na strukturę polimerobetonu (Rysunek 100). Widoczne duże i głębokie pęknięcia w próbkach. Wytrzymałość na ściskanie spadała do ok 20 – 25% w stosunku do wyników próbki referencyjnej, a ubytek wytrzymałości na zginanie w stosunku do próbki referencyjnej wyniósł 85 - 95 % (Rysunek 103 i 104). Wyniki takie nie są korzystne dla badanych polimerobetonów - zawierających małą ilość lepiszcza - i każą solidnie przemyśleć (i przebadać) kwestię ich zewnętrznych zastosowań.



ślady pęknięć struktury w wyniku penetracji wody i jej pracy w wyniku zamarzania i odmarzania

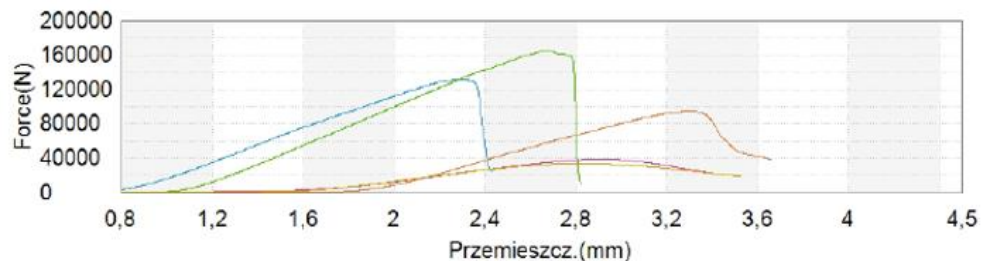
Rysunek 102 Próbkę po sezonowaniu w wodzie i próbach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Grubość mm	Max Siła Cały test N	Napężenie Cały test MPa	Rozstaw podpór mm
1	40,68	40,39	11517	26,0	100
2	41,19	40,47	2114	4,70	100
3	40,61	40,42	556	1,26	100



Rysunek 103 Wyniki wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w wodzie; krzywe dla próbki po dwóch i po czterech cyklach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.

Nazwa Parametry Jednostka	Szerokość mm	Długość mm	wysokość mm	Max_F Cały test N	Wytrzymałość Cały test MPa
1	41,02	39,18	40,00	131399	81,8
2	40,23	39,18	40,00	165363	105
3	40,19	39,18	40,00	94516	60,0
4	40,57	39,18	40,00	38570	24,3
5	40,31	39,18	40,00	33268	21,1



Rysunek 104 Wyniki wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w wodzie; krzywe dla próbek po dwóch i po czterech cyklach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.

Na Rysunku 105 przedstawiono próbkę referencyjną sezonowaną na wolnym powietrzu (nie w wodzie) i czterech cyklach zamrażanie-rozmrażanie. Jak widać, jej powierzchnia nie wykazuje żadnych widocznych pęknięć i innych negatywnych efektów.



Rysunek 105 Próbką sucha po czterech cyklach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.

Wyjaśnienie negatywnego wpływu wody i jej działania wewnątrz struktury próbek polimerobetonowych w warunkach zamrażania jest dość oczywiste. W wyniku długotrwałego kontaktu z wodą zdeminalizowaną, nastąpiła penetracja przez nią struktury próbki doprowadzając zapewne m.in. do hydratacji zawartego w popiele wolnego tlenku wapnia(II) CaO, co dodatkowo ułatwiło penetrację i zwiększyło jej zasięg. Następnie, w wyniku zwiększenia objętości wody przy zamrażaniu, następował lokalny wzrost wewnętrznych naprężeń, które w pewnym momencie powodowały pękanie struktury w wielu miejscach. Kolejne cykle powiększały już istniejące pęknięcia – pęknięcia powstałe po cyklu były nowymi obszarami penetracji dla wody i prowadziły do zwiększenia jej globalnego zasięgu.

Samo sezonowanie w wodzie teoretycznie również może doprowadzić do pęknięcia polimerobetonu. Może się do tego przyczynić wspomniany wyżej efekt hydratacji CaO zawartego w popiele. Może on

prowadzić do wzrostu objętości poszczególnych ziaren wypełniacza. To z kolei może powodować uszkodzenie struktury kompozytu, powstanie pęknięć i utratę własności wytrzymałościowych. Jednakże, efekt ten prawdopodobnie nie miał istotnego wpływu na badane polimerobeton, gdyż musiałby być porównywalnie widoczny również dla próbek badanych w roztworach wodnych chemikaliów.

7.6. Ocena wpływu kompozytu na środowisko – test wymywalności

Test wymywalności próbek polimerobetonowych był prowadzony pod kątem uwalniania substancji szkodliwych, w tym metali ciężkich i siarczynów, w celu określenia potencjalnego wpływu kompozytu na środowisko w przypadku zastosowania w warunkach podwyższonej wilgotności czy w kontakcie z wodą. Test był wzorowany na zapisach normy EA NEN 7375:2004 [119] określającej badanie wymywalności dla betonu, zgodnie z którą kostkę betonu umieszcza się w pojemniku wypełnionym odpowiednią ilością cieczy (wody zdeminalizowanej) i poddaje się moczeniu przez okres 1500 godzin.

Badane beleczki kompozytu wykonane wg. składu T2-3/Ł zostały umieszczone w wodzie zdeminalizowanej i pozostawione w temperaturze pokojowej. Ubytek wody był uzupełniany do pierwotnej objętości. Badano dwie próbki, jedną w całości, drugą przełamaną na pół, z dostępem wody do przełomu. Czas sezonowania wynosił 2000 godzin. Sezonowanie było prowadzone w zakładowym laboratorium kontroli produkcji w Kopalni Wapienia Czatkowice. Zanurzone beleczki pokazano na Rysunku 106.



Osad wapienny na powierzchni wody

Rysunek 106 Sezonowanie próbek w wodzie zdeminielizowanej. Opracowanie własne

Na powierzchni wody zaobserwowano powstanie osadu wapiennego co świadczyło o uzyskaniu wysokiej twardości węglanowej. Uzyskany odciek (woda ekspozycyjna) został zbadany w Centralnym Laboratorium Tauron Wytwarzanie w Jaworznie. Wyniki oznaczenia najważniejszych pierwiastków przedstawiono w Tabeli 21.

Tabela 21 wynik badania składu chemicznego wody po ekspozycji próbek polimerobetonu zawierającego popiół. Opracowanie własne

Oznaczany parametr	Metoda badawcza	Jednostka	Wynik
Stężenie siarczanów	PN-EN ISO 10304-1:2009+AC:2012	mg/l	561
Stężenie fosforu ogólnego	PN-EN ISO 6878:2006 pkt 7 +Ap1:2010+Ap2:2010	mg/l	0,018
Twardość węglanowa	IB-DPA-05 wersja 05 z dnia 02-01-2020r.	mg/l CaCO ₃	712
Stężenie Mo	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,089
Stężenie Cr	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	**0,0009
Stężenie Zn	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,0056
Stężenie Cd	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	*0,0001
Stężenie Pb	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	*0,0033
Stężenie Ni	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,004
Stężenie Co	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,0018
Stężenie V	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,0025
Stężenie Cu	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,019
Stężenie B	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,38
Stężenie As	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	**0,0014
Stężenie Sr	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	1,18
Stężenie Ba	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,13
Stężenie Ag	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,0039
Stężenie Sb	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,015
Stężenie Al.	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,037
Stężenie Se	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,0014
Stężenie Ca	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	859
Stężenie Fe	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,045
Stężenie Mg	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,016
Stężenie Mn	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	0,003
Stężenie Na	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	16,2
Stężenie K	PN-EN ISO 11885:2009	mg/l	11,9

* - wynik stanowi granicę wykrywalności

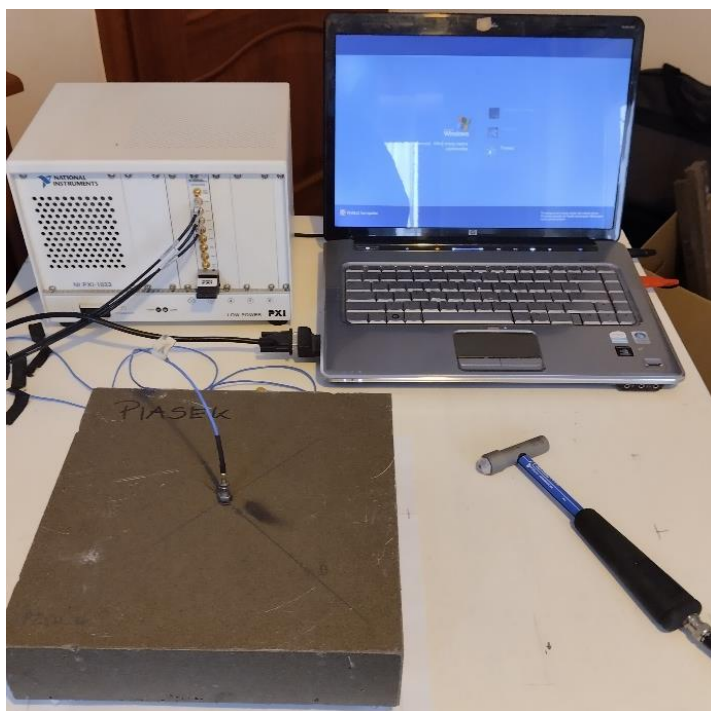
** - wynik stanowi granicę oznaczalności

Na podstawie wyników badań wody po sezonowaniu próbek należy jednoznacznie stwierdzić, że beton polimerowy zawierający fluidalne popioły denne nie stanowi zagrożenia środowiskowego. Występują minimalne stężenia metali ciężkich a największy ładunek związków siarki jest ponad dwukrotnie niższy od maksymalnego, wskazanego w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej 1 z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych [120], w którym to jako graniczną wartość ładunku ustalona została wartość do 1500 mg/l.

7.7. Ocena wybranych właściwości wibroakustycznych

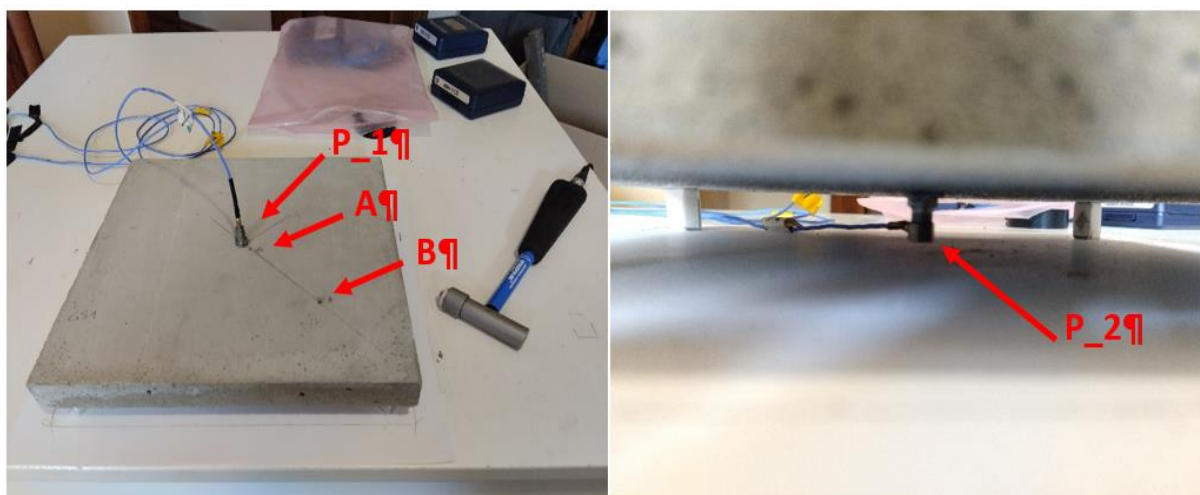
W ramach prowadzonych prac jako niezależną procedurę badawczą przeprowadzono ocenę tłumienia wibroakustycznego badanych materiałów. Na potrzebę badań wykonano odrębną grupę próbek. Partnerem wspomagającym przy tej procedurze badawczej był ekspert od wibroakustyki, prof. dr hab. inż. Tomasz Figlus z Wydziału Transportu i Inżynierii Lotniczej Politechniki Śląskiej.

Założeniem badań była ocena porównawcza - pod kątem zdolności tłumienia drgań - polimerobetonu zawierającego popiół na tle klasycznego betonu cementowego. Badania wykonano na stanowisku laboratoryjnym wyposażonym w młotek impulsowy Dytran Dytranpulse™ serii 5800, dwa przetworniki piezoelektryczne, kartę do akwizycji danych National Instrument NI 4472, oprogramowanie LabView (Academic Site License Research Standard Service Program National Instruments Poland, Warszawa, Polska) do rejestracji sygnału oraz oprogramowanie Matlab (Academic Individual Perpetual, Oprogramowanie Naukowo-Techniczne sp. z o.o., Kraków, Polska) do przetwarzania sygnału. Podczas eksperymentów wszystkie sygnały rejestrowano jednocześnie z częstotliwością próbkowania 20 kHz. Widok stanowiska badawczego przedstawiono na Rysunku 107, a szczegóły oprzyrządowania próbki na Rysunku 108.



Rysunek 107 Widok elementów toru pomiarowego.

Podczas badań próbki mocowano na elastycznych podporach (P), w centralnym punkcie po obu stronach próbki instalowano przetworniki drgań, a drgania wzbudzano w punktach oznaczonych literą „A” i „B” (Rysunek 108).

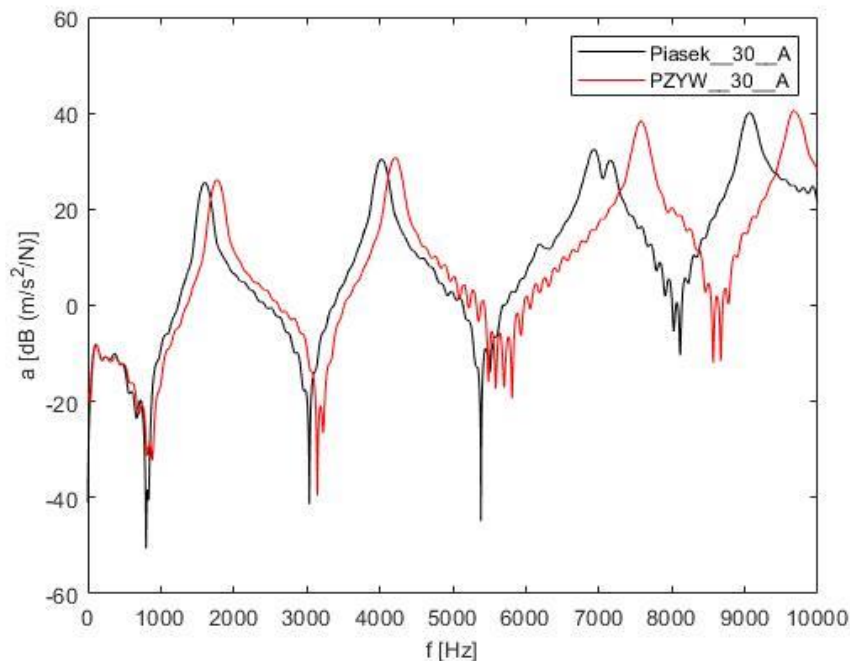


Rysunek 108 Rozmieszczenie punktów uderzenia (A) i (B) oraz punktu pomiaru drgań P – widoczne też punkty podparcia na elementach elastycznych

Samo badanie polegało na uderzeniu młotkiem w próbkę w ściśle znormalizowany sposób i przeanalizowaniu odpowiedzi próbki zarejestrowanej przez system pomiarowy. Nie jest ono powszechne dla materiałów betonowych lub mineralnych, ale są publikacje opisujące podobne procedury dla tych grup materiałów, np. praca [121]. Dużą zaletą jest tu prostota wykonania i możliwość wielokrotnego powtórzenia.

Badaniom na potrzebę pracy poddano dwie próbki polimerobetonu zawierającego popiół z Elektrowni Łagisza, odpowiadającego kompozycji T2-3/Ł. Kwadratowe próbki miały wymiar 200x200 mm oraz grubość odpowiednio 30 i 50 mm. Ich masa wynosiła odpowiednio 3,4 oraz 5,8 kg. Jako próbki porównawcze wykonano kształtki z betonu klasycznego napełnionego piaskiem (Beton B-30 446 Kreisel) o takich samych wymiarach. Masy próbek po związaniu betonu (28 dni) okazały się prawie identyczne z masami odpowiednich próbek polimerobetonowych – jest to istotne dla właściwości akustycznych.

Próbki o grubości 30 mm i masie 3,4 kg pokazały zależność tłumienia od częstotliwości pokazaną na Rysunku 109.



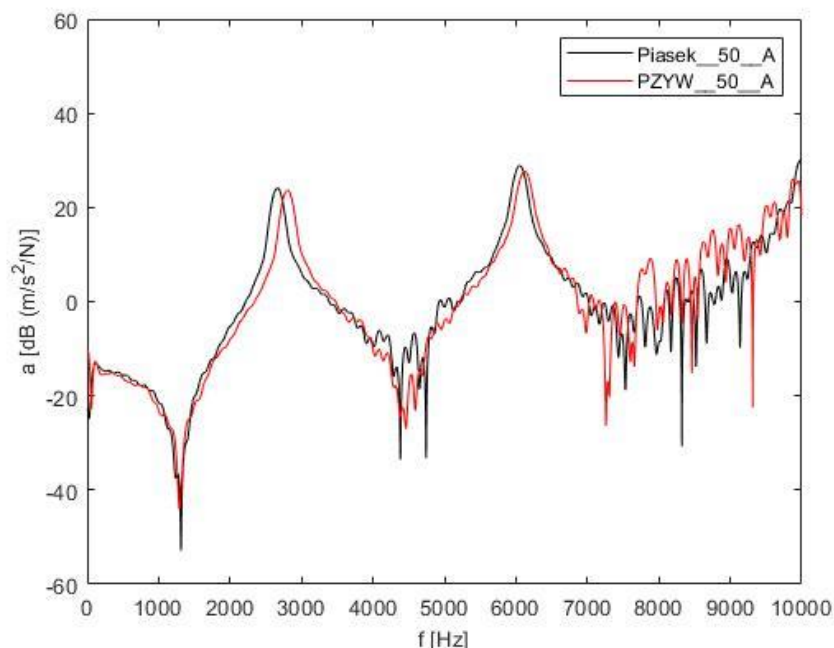
Rysunek 109 Zależność tłumienia (odwrotności przyspieszenia) od częstotliwości dla próbek polimerobetonowej (ozn. "PZYW_30") i betonowej (ozn. "Piasek_30") o grubości 30 mm i masie 3,4 kg

Jak widać na uzyskanym wykresie, zależność tłumienia od częstotliwości cechuje modalna cykliczność i osiąga ona lokalne maksima – rezonanse. Najniższy zakres rezonansowy dla badanych próbek występuje w bardzo zbliżonych punktach częstotliwości, co świadczy o dużym wibroakustycznym podobieństwie klasycznego betonu i polimerobetonu. Częstotliwości rezonansowe wraz z wyznaczonymi współczynnikami tłumienia zamieszczono w Tabeli 22.

Tabela 22 Częstotliwości rezonansowe (najmniejsza i największa zarejestrowana) oraz współczynniki tłumienia dla próbek betonowych ("Piasek") oraz polimerobetonowych zawierających popiół ("P-żywica") o grubości 30 mm.

Material	Częstotliwość, Hz	Współczynnik tłumienia
Piasek – niższa częstotliwość	1596	0,0091
P-żywica – niższa częstotliwość	1765	0,01
Piasek – wyższa częstotliwość	9041	0,0062
P-żywica – wyższa częstotliwość	9656	0,0083

Analogicznie, na Rysunku 110 przedstawiono zależność tłumienia od częstotliwości dla próbek o grubości 50 mm i masie 5,8 kg, a w Tabeli 23 zestawiono częstotliwości rezonansowe wraz z wyznaczonymi współczynnikami tłumienia dla tej grupy próbek.



Rysunek 110 Zależność tłumienia (odwrotności przyspieszenia) od częstotliwości dla próbek polimerobetonowej (ozn. "PZYW_50") i betonowej (ozn. "Piasek_50") o grubości 50 mm i masie 5,8 kg

Tabela 23 Częstotliwości rezonansowe (najmniejsza i największa zarejestrowana) oraz współczynniki tłumienia dla próbek betonowych ("Piasek") oraz polimerobetonowych zawierających popiół ("P-żywica") o grubości 50 mm

Material	Częstotliwość, Hz	Współczynnik tłumienia
Piasek – niższa częstotliwość	2656	0,0081
P-żywica – niższa częstotliwość	2798	0,0087
Piasek – wyższa częstotliwość	6050	0,0056
P-żywica – wyższa częstotliwość	6120	0,0068

Przedstawione charakterystyki wskazują, że polimerobeton zawierający popiół w ilości 72% obj. (Tabela 15) nie odbiega znacząco pod względem odpowiedzi wibroakustycznej na wymuszenie impulsowe od klasycznego betonu. Niemniej jednak, dokładne wyznaczone wartości współczynników tłumienia są konsekwentnie wyższe dla polimerobetonu, w porównaniu z betonem klasycznym. Uwagę zwraca też nieznaczne przesunięcie występowania rezonansu w stronę wyższej częstotliwości, co może wynikać z wyższego modułu sprężystości polimerobetonów niż betonu klasycznego. Osiągnięcie w takich okolicznościach lepszego tłumienia jest tym bardziej godne uwagi i daje polimerobetonom kolejną przewagę nad betonami klasycznymi. Jest też zgodne (a częściowo uzupełnia stan zagadnienia) z wcześniejszymi badaniami opisanymi m.in. w pracach [122] oraz [123].

8. Analiza potencjału aplikacyjnego polimerobetonów zawierających popioły

Biorąc pod uwagę obecną skalę wykorzystania betonu polimerowego należy stwierdzić, że uzyskane wyniki parametrów wytrzymałościowych wskazują na bardzo szeroki potencjał aplikacyjny badanego kompozytu o niskiej zawartości żywicy, pomimo iż obecny zakres badań nie rozwiązuje kwestii wrażliwości na penetrację i dyfuzję wody w strukturę polierobetonu, powodując jego degradację. Zakładając że kontynuowane badania spowodują rozwiązanie wrażliwości kompozytu na środowisko wodne, mógłby on już dziś znaleźć powszechne zastosowanie w prefabrykowanych produktach drobno-fundamentowych, podkładowych, oporowych, np. ustoje pod słupy oświetleniowe [124], podpory ciągów ciepłowniczych, wypełnienia usztywniające lekkie konstrukcje stalowe [125]. Zdolność do trwałej adhezji do różnych materiałów, w tym stali, może być rozpatrywana jako kluczowy aspekt stosowalności kompozytu, szczególnie biorąc pod uwagę własności wibroakustyczne. Będzie to stanowić kontynuację badań i prototypowanie zastosowania polimerobetonów jako elementów tłumiących drgania i hałas w miejscach, gdzie obecnie stosowane są np. prefabrykaty z twardej gumy lub poliuretanu.

W ramach pracy postanowiono przedstawić problematykę zastosowania badanych polimerobetonów dzieląc ją na cztery aspekty. Dwa ogólne to aspekt ekonomiczny i ekologiczny zastosowania popiołu dennego w polimerobetonach. Trzecim aspektem jest umiejscowienie uzyskanych wyników badań w ramach możliwości zastosowania polimerobetonów. Czwarty aspekt dotyczy oceny przedwdrożeniowej stosowania popiołów w polimerobetonach, w odniesieniu do potrzeb i możliwości Grupy Tauron. Kolejne aspekty stosowania polimerobetonów zawierających popioły dennego zostaną przedstawione w odrębnych podrozdziałach.

8.1. Aspekt ekonomiczny zastosowania fluidalnych popiołów dennych jako napełniaczy polimerobetonów

Beton polimerowy jest w pewnym zakresie alternatywą dla betonów „klasycznych” – cementowych, gdzie lepszemu jest cement portlandzki. Taka teza może stanowić punkt wyjścia do analizy ekonomicznego aspektu stosowania popiołów jako napełniaczy polimerobetonów. Dla analizy strony ekonomicznej zastosowania betonów polimerowych z popiołami jako wypełniaczami należy przyjąć następujące aspekty cząstkowe, na podstawie których można sformułować założenia dla analizy:

- dostępność i koszt kruszyw naturalnych (mineralnych),
- predykcję przyszłej ceny cementu wynikającej z regulacji Unii Europejskiej w zakresie antropogenicznej emisji CO₂, w tym ze spalania paliw kopalnych i energochłonność procesu produkcji,
- dostępność i koszt popiołu z jednostek wytwórczych i składowisk,
- zakres możliwych aplikacji.

Dostępność kruszyw naturalnych i odnawialność zasobów (udostępnienie nowych zasobów) nadal jest w Polsce i krajach UE na wysokim poziomie, natomiast tylko w Polsce roczne uszczuplenie zasobów jest na poziomie ok 250 mln Mg co stawia Polskę na trzecim miejscu w UE [126], natomiast nowo udostępniane złoża są coraz mniejsze i coraz gorszej jakości. [127].

Jak podkreśla autor [127] rejonny krajów arabskich i części Chin ze względu na pustynie piaskowe nie posiadają zasobów kruszyw i muszą je importować. Można więc założyć, że dostępność kruszyw naturalnych będzie malała wraz z upływem czasu i w przeciągu 20 – 30 lat nastąpi wyczerpanie obecnych zasobów a postępująca urbanizacja ograniczy dostępność do nowych złóż. Niedobór kruszyw stanie się jednym z głównych problemów przemysłu inżynierii lądowej, a zastosowanie popiołów jako substytutu będzie niezbędne i to na maksymalną możliwą skalę – włącznie z eksploatacją hałd.

Na cenę cementu składa się w dużej mierze – poza składnikami surowcowymi – koszt energii oraz koszt emisji dwutlenku węgla. Te dwa komponenty w bliskiej przyszłości staną się zdecydowanie dominujące w kosztach produkcji cementu. By osiągnąć cel emisyjny w 2030 r., przemysł cementowy będzie musiał korzystać z technologii wychwytywania CO₂ – CCS/U które są bardzo kosztowne. Jak prezentuje autor publikacji [128] koszt budowy instalacji dla cementowni (stosunkowo niewielkiej) o emisji 1,5 mln ton CO₂ rocznie (emisja antropogeniczna i spalania paliw) to 1,5 mld zł plus późniejsze koszty transportu i zatłaczania. Można więc spodziewać się w bliskiej przyszłości drastycznych wzrostów cen cementu. Dla zobrazowania punktu wyjścia, od którego konkurencyjność polimerobetonów względem cementu portlandzkiego będzie coraz wyższa, przedstawiam porównanie obecnych wskaźników cenowych (netto):

- Beton cementowy – cena betonu towarowego o wysokich parametrach wytrzymałościowych C37 ~ 550 zł/m³ [129].
- Polimerobeton – 1 m³ betonu polimerowego wymaga użycia ok 150 – 320 kg żywicy (beton polimerowy uzyskany w próbach ~ 2020 kg/m³).
- Koszt lepszycza dla uzyskania 1m³ ~2000 zł (11 – 13 zł/kg) [130].
- Szacowany koszt popiołu i mikro wypełniacza LOCO wytwórca ~20 zł/t.
- Szacowany koszt wypełniacza mineralnego LOCO wytwórca ~220 zł/t.
- Koszt polimerobetonu z popiołów dennych ~nie uwzględniając kosztu transportu wynosi ~2100 zł/m³. Z wypełniaczem mineralnym ~2400 zł/m³.

Różnica kosztowa pomiędzy kompozytami w zależności od składu wypełnienia obecnie jest proporcjonalnie niewysoka ~ 23%, ze względu na wysoki koszt żywicy jako głównego czynnika kosztotwórczego.

W typowych aplikacjach jak wszelkiego rodzaju prefabrykaty, polimerobeton z wypełniaczem popiołowym należałoby zatem rozpatrywać jako źródło dodatkowej 5-7% marży na produkcji o szczególnym zastosowaniu ze względu na własności techniczne, np. trwałą adhezję do powierzchni stalowych czy innych tworzyw. Natomiast należy podkreślić, że nieunikniony wzrost kosztu wytwarzania cementu spowoduje rozwój prefabrykacji z kompozytów, zwłaszcza spełniających zasadę

GOZ. Sam koszt zeroemisyjnej produkcji spowoduje wzrost ceny tony cementu o ok. 1000 zł, co praktycznie zbliży koszt betonu cementowego do polimerobetonu. Biorąc pod uwagę duże zalety i przewagę technologiczną polimerobetonu nad betonem klasycznym (krótszy czas utwardzania, lepsza szczelność, bardziej stabilna konsystencja) to nie ulega wątpliwości sensowność planowania masowego wdrażania tej grupy materiałów.

Dostępność nowych popiołów, jak przedstawiono w rozdziale 2.4 wynosi w skali Europy ok. 150 mln ton rocznie, przy czym w Polsce ponad 20 mln ton. Natomiast wszystkich minerałów antropogenicznych w Europie jest już ok 700 mln ton.

Dekarbonizacja gospodarki nie doprowadzi do eliminacji popiołów które będą mogły stanowić substytut kruszyw naturalnych. Odrębnym aspektem są popioły zgromadzone na składowiskach i tylko w samej Polsce jest ich ponad 300 mln ton.

Zakres aplikacji polimerobetonów zawierających popioły, w tym denne posiada znaczący potencjał. Wykorzystując własności akustyczne w połączeniu z adhezją mogą stanowić elementy konstrukcyjne maszyn, osłony, prefabrykaty stalowe wypłnione polimerobetonem dla uzyskania sztywności, konstrukcje samonośne, prefabrykaty ścian itp.

Konkludując, z ekonomicznego punktu widzenia wdrożenie przemysłowego pozyskiwania dennych popiołów i próba formowania z nich prefabrykatów polimerobetonowych jest działaniem jak najbardziej celowym, z dużym i postępującym potencjałem rozwoju w bliskiej przyszłości.

8.1.1. Aspekt ekologiczny zastosowania fluidalnych popiołów dennych

Aspekt ekologiczny stosowania polimerobetonów na tle stosowania betonów cementowych – szczególnie przy wykorzystaniu popiołów jako substytutu kruszywa – omówiono już znacząco w rozdziale 8.1.

Polimerobeton z wypełniaczem z popiołów dennych fluidalnych ze względu na swoje własności, wpisuje się w ideę Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ). Jak wskazano w rozdziale 3 pracy, po zużyciu może zostać przetworzony i stanowić wypełniacz do kolejnej generacji polimerobetonu, czyli odpady raz „zamknięte” w osnowie polimeru pozostaną w niej jako kolejne generacje masy napędzającej. Istotnym czynnikiem jest trwałość kompozytu wynosząca w przypadku niektórych aplikacji ponad 50 lat. Pozwala zatem nieść niższy ślad węglowy i energochłonność w porównaniu z cementem portlandzkim, gdyż obydwa te parametry są bardziej rozłożone w czasie. Analogiczna trwałość betonu opartego na cemencie portlandzkim jest minimum o połowę krótsza.

Głęboka zabudowa popiołów dennych jako substytutu kruszywa w nasypach drogowych, niwelacjach terenu może stanowić w przyszłości problem w przypadku przebudowy i konieczności recyklingu użytych surowców i konieczność utylizacji. Problemem jest też alkalizacja lokalnych wód gruntowych. Polimerobeton może być stosowany w bardziej zaawansowanych technologicznie aplikacjach w których czas życia produktu może wynosić (np. dla obudów maszyn) kilkadziesiąt lat.

Docelowo, zastosowanie alkalicznych popiołów w polimerobetonach wydaje się być ekologicznie lepiej uzasadnione niż stosowanie ich w drogownictwie czy niwelacji terenu.

8.1.2. Znaczenie uzyskanych wyników dla działań wdrożeniowych w obrębie Grupy Tauron

Uzyskane wyniki oraz przeprowadzone analizy jednoznacznie wskazują na celowość podjęcia działań inwestycyjnych prowadzących do zagospodarowania dennych popiołów fluidalnych generowanych przez Grupę Tauron jako komponentów wypełnienia polimerobetonów. Zagospodarowanie odpadów energetycznych w sposób bezpieczny, z możliwością przyszłego recyklingu, niesie za sobą wiele korzyści i świadczy o dojrzałości biznesowej firmy. Biorąc pod uwagę obecną konfigurację biznesu Grupy Tauron należy rozpatrywać dwa scenariusze. Pierwszy, w którym jedna ze spółek Grupy Kapitałowej w ramach tzw. nowych biznesów wdraża technologię produkcji polimerobetonów w dedykowanych aplikacjach generując dodatkowy przychód. Drugi, gdy wdrożenie jest realizowane w kooperacji z innym zewnętrznym podmiotem. Po ewentualnym wydzieleniu generacji energii opartej na węglu ze struktur Tauron Polska Energia, należy zakładać, że rezultat projektu również zostanie dołączony do nowej struktury i tam będzie rozwijany.

Projekt w obecnym stadium jest traktowany jako badawczo-rozwojowy i zgodnie z zasadami panującymi w Grupie Tauron, powinien przejść fazę planowania z uzasadnieniem biznesowym i fazę realizacji, w której projektowana jest już konkretna rzeczywista aplikacja. W swoim zakresie w pełni wpisuje się on w politykę środowiskową Grupy Tauron. Zgodnie z zasadami Polityki Środowiskowej, komunikowanej w Grupie Tauron w Raporcie Zintegrowanym [131], obowiązuje hierarchia postępowania z odpadami. Na program gospodarki odpadami realizowany przez Grupę składają się działania:

- ✓ prewencje/unikanie/redukcja ilości odpadów,
- ✓ ponowne wykorzystanie/zastępowanie materiałów naturalnych.

Grupa Tauron aktywnie poszukuje rozwiązań wprowadzających ideę Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ), której przyświeca:

- ✓ dbałość o środowisko naturalne,
- ✓ zmniejszenie uciążliwości wytwarzanych odpadów,
- ✓ maksymalizacja wykorzystania ubocznych produktów spalania energetycznego czy wydobycia węgla kamiennego,
- ✓ minimalizacja kosztów związanych z unieszkodliwianiem uciążliwych dla środowiska odpadów oraz nadawanie nowych funkcjonalności terenom przekształconym w wyniku przemysłowych działalności,
- ✓ partnerstwo z innymi podmiotami w zakresie GOZ.

W ramach działalności Grupy TAURON podkreślane jest powtórne wykorzystanie ubocznych produktów spalania i ubocznych produktów wydobywania co prowadzi do zmniejszenia ilości odpadów deponowanych na składowiskach. Planuje się, aby maksimum wytwarzanych odpadów procesowych wykorzystywać w ramach Grupy TAURON, ograniczając tym samym zużycie surowców naturalnych oraz ograniczając ślad węglowy.

Biorąc pod uwagę uzyskane w projekcie doktorskim wyniki, pokazują one zarówno dobry potencjał wykorzystania popiołu dennego z kotłów fluidalnych jako wartościowy komponent materiałowy do wytwarzania polimerobetonów, jak i wytyczają dalsze ścieżki badań - np. zwiększenie zawartości żywicznego lepiszcza w celu poprawy szczelności betonów. W trakcie realizacji projektu i towarzyszącego mu wewnętrznego rozeznania w Firmie wstępnie uznano za realną możliwość wdrożenia we własnym zakresie produkcji prefabrykowanych elementów, które mogłyby być użyte w ramach działalności przemysłowej Grupy Tauron. Mowa tu o wybranych elementach infrastruktury górniczej (zsypy, koryta, obudowy podpierające, płyty ostojowe), które aktualnie są wykonywane ze stali lub betonu i wykazują przyspieszone zużycie korozyjne. Konkretnie informacje o wdrożeniu pozostają wewnętrzną sprawą Firmy i nie mogą być w tym miejscu szerzej przedstawione. Należy jednak podkreślić, że prace nad wdrożeniem wykorzystania popiołów dennych jako wypełniacza do polimerobetonów są w Grupie Tauron rozpoczęte.

9. Podsumowanie i wnioski

Zaplanowany i zrealizowany zakres badań i analiz potwierdził postawioną tezę o możliwości wytworzenia polimerobetonu z wypełniaczem bazującym na popiele dennym fluidalnym. Uzyskane wyniki potwierdziły jego techniczną przydatność, co najmniej w podstawowym zakresie.

Przeprowadzone badania dały obraz wykonalności kompozytu i potwierdziły postawioną tezę o możliwości uzyskania produktu o cechach zbliżonych do produktów oferowanych przez rynek, a nawet je przewyższających. Parametry wytrzymałościowe w teście na ściskanie i trójpunktowe zginanie dały rezultat ok 10 – 20% wyższy od wyników przedstawionych w publikacjach [110, 115]. Podsumowanie wraz z wnioskami podzielono na trzy części, zgodnie z iteracjami wytwarzania próbek (testy nr 1 – 3 w rozdziale 6.2).

W pierwszej iteracji testów została stworzona matryca kompozycji wypełniacza i źródeł pochodzenia popiołów. Dowiedziono, że:

- wytworzenie betonu polimerowego napełnionego popiołem dennym jest możliwe – proces mieszania i formowania nie przedstawia specyficznych trudności,
- zastosowanie mikrowypełniacza ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne uzyskanego kompozytu,
- technologia homogenizacji i formowania próbek daje pożądany i powtarzalny rezultat,
- uzyskane wyniki prób mechanicznych pokazują, że możliwe jest uzyskanie parametrów wytrzymałościowych polimerobetonów zawierających popiół denny na poziomie zbliżonym lub wyższym w porównaniu do danych szeroko prezentowanych w publikacjach.

Ze względu na potencjalną dostępność popiołu w dłuższej perspektywie (kolejnej dekady) oraz korzystne uziarnienie kolejne iteracje badań zostały ograniczone do popiołu dennego z Elektrowni Łagisza.

Druga iteracja badań to seria prób optymalizacyjnych obejmująca kompozycje wypełnienia, które zostały oparte na popiele dennym fluidalnym z Elektrowni Łagisza ze zmiennym ilościowo dodatkiem mikrowypełniacza węglanowego i kruszywa naturalnego (grys kamienia wapiennego). Dodatkowym aspektem było zmniejszenie ilości lepiszcza (nienasycona żywica poliestrowa) w celu obniżenia kosztocłonności kompozytu. Analiza mikroskopowa przełomów wykazała, że z jednej strony uzyskano maksymalny poziom wytrzymałości kompozytu na zginanie ze względu na widoczne rozerwane ziarna popiołu czy kruszywa. Jednak analiza struktury przełomu wykazała powstałe w trakcie formowania beleczek pustki powietrzne, czyli niewypełnione przestrzenie pogarszające parametry mechaniczne. Nałożenie tych dwóch efektów – pozytywnego i negatywnego – dało finalnie wyniki na jak najbardziej akceptowalnym poziomie z punktu widzenia potencjału technicznego wytworzonych materiałów. Dowiedziono, że:

- potwierdzony został wpływ udziału mikrowypełniacza na parametry wytrzymałościowe uzyskiwanego polimerobetonu,

- jest możliwa optymalizacja (zmniejszenie) udziału lepiszcza bez znaczącego wpływu na parametry mechaniczne uzyskiwanego polimerobetonu,
- jest możliwa kompozycja wypełnienia polimerobetonu popiołem bez udziału dodatkowych kruszyw naturalnych gwarantująca parametry wytrzymałościowe zbliżone do właściwości polimerobetonów prezentowanych w licznej literaturze,
- potwierdzono statystycznie dobre parametry mechaniczne wytworzonych polimerobetonów dla zwiększonej próby.

Trzecia iteracja badań w ramach projektu doktorskiego wiązała się z wytypowaniem głównego składu wypełnienia (skład T2-3/L), na którym wytworzono większą ilość próbek do badań mechanicznych, co pozwoliło na analizę statystyczną wyników oraz przeprowadzono badania wpływu środowisk agresywnych, odporności na zamarzanie i próby tłumienia wibroakustycznego.

Finalnie stwierdzono, że dobrana metoda homogenizacji mieszanki próbek jest właściwa i daje pożądaną efekt w bardzo krótkim czasie. Niemniej prowadzi do napowietrzenia mieszanki i jest prawdopodobnie źródłem późniejszych pustek powietrznych powstałych w trakcie formowania.

Testy oddziaływania środowisk agresywnych na beton polimerowy wskazały utratę parametrów wytrzymałościowych zgodną z trendami prezentowanymi w wielu opracowaniach. Poziom wpływ środowisk agresywnych na właściwości wytworzonych polimerobetonów wynikał również ze zmniejszenia ilości żywicy, co przełożyło się na mniejszą szczelność kompozytu i łatwiejszą penetrację roztworów w głąb struktury. Sezonowanie długookresowe w wodzie z późniejszym cyklicznym zamrażaniem próbek wykazało szczególnie destrukcyjny wpływ na materiał. Próbka została zupełnie zniszczona poprzez pojawienie się głębokich pęknięć, a spadek wytrzymałości sięgał 95%. Potwierdzono, że:

- parametry mechaniczne ulegają pogorszeniu w środowisku zasadowym i kwasowym, środowisko słone nie miało istotnego wpływu na właściwości wytworzonych betonów,
- mimo stwierdzenia dość kiepskiej szczelności wytworzonych polimerobetonów, kompozyt nie wpływa jakkolwiek negatywnie na środowisko - zarejestrowane stężenia potencjalnie niebezpiecznych pierwiastków wypłukanych podczas długotrwałego zanurzenia w wodzie były na marginalnie niskich poziomach.

Badanie tłumienia wibroakustycznego betonu polimerowego zostało przeprowadzone w celu określenia możliwości aplikacyjnych kompozytu wykorzystujących tę właściwość. Wykonano je na zasadzie porównania z betonem cementowym. Stwierdzono:

- większą zdolność do tłumienia drgań polimerobetonu zawierającego popiół denny w porównaniu do betonu cementowego, zwłaszcza w zakresie wyższych częstotliwości.

Podsumowując cały projekt doktorski, łącznie z przeprowadzonymi analizami ekonomiczną i ekologiczną, jako kluczowy rezultat badań należy uznać potencjalny efekt ekologiczny wykorzystania odpadowych i trudno zagospodarowywalnych popiołów generowanych przez Firmę, w którym zgodnie

z definicją GOZ jest możliwe ich wielopokoleniowe użycie jako wartościowego komponentu materiałowego do zaawansowanych aplikacji technicznych. Dodając walor techniczny i technologiczny możliwości zastosowania w szerokim spektrum, rezultat projektu rokuje do jego wykorzystania i dalszego rozwoju w kontekście zaawansowanych aplikacji w przemyśle.

Dalsze plany i badania, które należałoby przeprowadzić jako kontynuację i rozszerzenie działań przeprowadzonych w ramach projektu doktorskiego, na pewno powinny objąć trzy zagadnienia opisane w akapitach poniżej.

Metoda formowania, polegająca na mechanicznym zagęszczeniu i zawibrowaniu formy po jej całkowitym wypełnieniu wymaga dopracowania, tak by w trakcie zagęszczania uzyskać efekt odpowietrzenia mieszanki, zwłaszcza przy zachowaniu minimalnego udziału lepiszcza. Jest to jednak problem powszechny (również w betonach klasycznych) i jego eliminacja wymaga znaczącego programu badań. Może jednak wiązać się z istotnym poprawieniem właściwości mechanicznych polimerobetonów.

W ramach projektu doktorskiego, ze względu na jego charakter, badania nie objęły efektu starzenia się kompozytu polimerowego i utraty właściwości w wyniku długotrwałego (w okresie wieloletnim) oddziaływania środowiska, w którym się znajdują lub skutków długookresowego oddziaływania zmiennych obciążeń. Badania dotyczące zmiennych parametrów, jak wykazano w pozycji [132], mogą stanowić kontynuację niniejszej pracy w celu określenia trwałości kompozytu z wypełniaczem z popiołów dennych w okresie długoterminowym i stanowiłyby uzupełnienie predykcji stosowalności.

Skutek oddziaływania wody na polimerobeton wymaga kontynuacji badań w zakresie eliminacji aktywności wypełniacza względem wody, np. wstępnej hydratacji CaO, tak by wykluczyć reakcję w przypadku dyfuzji czy penetracji wody w strukturę kompozytu bądź zaproponować metody jej ograniczenia. Dodatkowo, nienasycona żywica polimerowa ulega hydrolizie, stąd należy wykonać badania wypełniacza w zakresie minerałów występujących w popiele dennym, ich hydrofilności i zmianie objętości jak się to ma np. w glinokrzemianowych minerałach pakietowych.

Spis rysunków

Rysunek 1 Prosty schemat funkcjonalny kotła fluidalnego. Opracowanie własne.	12
Rysunek 2 Popiół denny z kotła fluidalnego [10].	12
Rysunek 3 Przykładowa analiza składu fazowego popiołu dennego [13].	15
Rysunek 4 Obszary zastosowania popiołu dennego w USA (dane z American Coal Ash Association - 2020) [23].	19
Rysunek 5 Spektrum wykorzystania popiołów dennych w różnych technologiach [21].	20
Rysunek 6 Różne koncepcje lepszyczy dla betonów polimerowych [41].	25
Rysunek 7 Przedział ziarnowy dla kruszywa do betonu o wielkości ziarna do 8 mm [63].	31
Rysunek 8 Model F. De Larrard'a upakowania trzech wielkości ziaren przy dominującej frakcji średniej [64].	32
Rysunek 9 Krzywa idealnego uziarnienia wg Fullera [67].	33
Rysunek 10 Schemat Gospodarki Obiegu Zamkniętego dla odpadów [78].	36
Rysunek 11 Schemat Gospodarki Obiegu Zamkniętego dla polimerobetonów [78].	38
Rysunek 12 Schemat blokowy prezentujący plan projektu doktorskiego	43
Rysunek 13 Miejsce poboru próby z przenośnika zgrzeblowego – elektrownia Jaworzno II. Opracowanie własne.	46
Rysunek 14 Przesiewacz laboratoryjny Retch AS 200. Opracowanie własne	47
Rysunek 15 Popiół denny w podziale na przedziały ziarnowe. Opracowanie własne	48
Rysunek 16 Krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbką nr 1. Opracowanie własne.	49
Rysunek 17 Krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbką nr 2. Opracowanie własne.	49
Rysunek 18 Krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Jaworzno II. Opracowanie własne.	50
Rysunek 19 Krzywa ziarnowa popiołu z Elektrociepłowni Katowice. Opracowanie własne	50
Rysunek 20 Skład fazowy popiołu z elektrowni Łagisza. Źródło: Laboratorium Tauron Wytwarzanie	51
Rysunek 21 Gryś wapienny 2-8mm z Kopalni Wapienia Czatkowice. Opracowanie własne	53
Rysunek 22 Teoretyczna krzywa ziarnowa wypełnienia dla badanych polimerobetonów z uwzględnieniem samego materiału wapiennego. Opracowanie własne.	55
Rysunek 23 Laboratoryjny przesiewacz wibracyjny Muliserw. Opracowanie własne	56
Rysunek 24 Laboratoryjna kruszarka szczękowa LAB-02-130. Opracowanie własne.	57
Rysunek 25 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbką nr 1. Opracowanie własne.	58
Rysunek 26 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Łagisza. Próbką nr 2. Opracowanie własne.	58
Rysunek 27 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrowni Jaworzno II. Opracowanie własne	59
Rysunek 28 Modyfikowana krzywa ziarnowa popiołu z elektrociepłowni Katowice. Opracowanie własne.	59
Rysunek 29 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-1/Ł. Opracowanie własne	62
Rysunek 30 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-2/Ł. Opracowanie własne	62

Rysunek 31 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-3/Ł. Opracowanie własne	63
Rysunek 32 krzywa ziarnowa mieszanki wypełniającej. Kompozycja nr T1-4/Ł. Opracowanie własne.	63
Rysunek 33 Schemat przepływów w mieszalniku intensywnym. Źródło [].....	64
Rysunek 34 Żywica z mikrowypełniaczem wapiennym. Opracowanie własne	65
Rysunek 35 Laboratoryjny mieszalnik intensywny. Proces mieszania. Źródło [].....	65
Rysunek 36 Forma trójdzielna [].....	66
Rysunek 37 Przygotowana próbka w formie trójdzielnej. Opracowanie własne	67
Rysunek 38 Próbka w formie trójdzielnej i belecзки e sezonowana w suszarce. Opracowanie własne.....	67
Rysunek 39 Formowanie płytki z polimerobetonu oraz gotowe płytki wykonane z betonu cementowego do badań własności wibroakustycznych. Opracowanie własne	70
Rysunek 40 Tekstura "piaskowa" beleczek wytworzonych z popiołu z elektrowni Jaworzno II, kompozycja T1-1/J. Opracowanie własne.....	71
Rysunek 41 Tekstura beleczek wytworzonych z popiołu z elektrowni Łagisza, kompozycja T1-2/Ł. Opracowanie własne.....	72
Rysunek 42 Próbki wytworzone wg różnych kompozycji wypełnienia dla testu nr 2. Opracowanie własne.....	73
Rysunek 43 Próbki wytworzone wg. kompozycji wypełnienia T2-3/Ł dla testu nr 3. Opracowanie własne.....	74
Rysunek 44 Próbka – belecзка zastosowana do badań wytrzymałościowych: trójpunktowego zginania i ściskania. Źródło [101].....	76
Rysunek 45 Test trójpunktowego zginania na maszynie wytrzymałościowej. Opracowanie własne ..	78
Rysunek 46 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-1/Ł. Opracowanie własne	79
Rysunek 47 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-2/Ł. Opracowanie własne	79
Rysunek 48 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-3/Ł. Opracowanie własne	80
Rysunek 49 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-4/Ł. Opracowanie własne.	80
Rysunek 50 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-3/J. Opracowanie własne.	81
Rysunek 51 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-4/J. Opracowanie własne	81
Rysunek 52 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-2/K. Opracowanie własne.....	82
Rysunek 53 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-3/K. Opracowanie własne.....	82
Rysunek 54 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T1-4/K. Opracowanie własne.....	83
Rysunek 55 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-1/Ł. Opracowanie własne	84
Rysunek 56 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-2/Ł. Opracowanie własne	84
Rysunek 57 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-3/Ł. Opracowanie własne	85
Rysunek 58 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-4/Ł. Opracowanie własne	85
Rysunek 59 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-5/Ł. Opracowanie własne	86
Rysunek 60 Wyniki prób trójpunktowego zginania – próbki serii T2-6/Ł. Opracowanie własne	86
Rysunek 61 Wyniki prób trójpunktowego zginania dla serii próbek wytworzonych w ramach testu nr 3 (rozdział 6.2). Opracowanie własne	87
Rysunek 62 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-1/Ł. Opracowanie własne	88
Rysunek 63 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-2/Ł. Opracowanie własne	89
Rysunek 64 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-3/Ł. Opracowanie własne	89
Rysunek 65 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-4/Ł. Opracowanie własne	90

Rysunek 66 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-1/J. Opracowanie własne	90
Rysunek 67 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-2/J. Opracowanie własne	91
Rysunek 68 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-3/J. Opracowanie własne	91
Rysunek 69 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-4/J. Opracowanie własne	92
Rysunek 70 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-1/K. Opracowanie własne	92
Rysunek 71 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-2/K. Opracowanie własne	93
Rysunek 72 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-3/K. Opracowanie własne	93
Rysunek 73 Wyniki prób ściskania – próbki serii T1-4/K. Opracowanie własne	94
Rysunek 74 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-1/Ł. Opracowanie własne	95
Rysunek 75 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-2/Ł.. Opracowanie własne	95
Rysunek 76 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-3/Ł. Opracowanie własne	96
Rysunek 77 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-4/Ł. Opracowanie własne	96
Rysunek 78 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-5/Ł. Opracowanie własne	97
Rysunek 79 Wyniki prób ściskania – próbki serii T2-6/Ł.. Opracowanie własne.	97
Rysunek 80 Wyniki prób ściskania – próbki uzyskane w ramach testu nr 3 (rozdział 6.2). Opracowanie własne	98
Rysunek 81 Wartości średnie uzyskanych wyników badania wytrzymałości na zginanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabela 19. Opracowanie własne	100
Rysunek 82 Wartości średnie uzyskanej wytrzymałości na ściskanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabelą 19. Opracowanie własne	101
Rysunek 83 Wartości średnie uzyskanej wytrzymałości na zginanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabelą 19. Opracowanie własne.	103
Rysunek 84 Wartości średnie uzyskanej wytrzymałości na ściskanie wraz z odchyleniem standardowym. Oznaczenia serii próbek zgodne z Tabelą 19. Opracowanie własne	103
Rysunek 85 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na ściskanie - rozkład ciągły. Opracowanie własne.....	104
Rysunek 86 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na ściskanie - histogram. Opracowanie własne.....	105
Rysunek 87 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na zginanie - rozkład ciągły. Opracowanie własne.....	105
Rysunek 88 Rozkład statystyczny uzyskanych wyników wytrzymałości na zginanie – histogram. Opracowanie własne.....	106
Rysunek 89 Stanowisko do badania przelomów próbek polimerobetonowych. Opracowanie własne	107
Rysunek 90 Obrazy makroskopowe struktur przelomu badanych polimerobetonów (a – i). Opracowanie własne.....	111
Rysunek 91 Próbkę po badaniach niszczących, sezonowane w roztworze H ₂ SO ₄ . Opracowanie własne.	113
Rysunek 92 Wyniki testu wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w roztworze H ₂ SO ₄ . Opracowanie własne.....	114
Rysunek 93 Wyniki testu wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w roztworze H ₂ SO ₄ . Opracowanie własne.....	114
Rysunek 94 Próbkę po badaniach niszczących, sezonowane w roztworze NaOH. Opracowanie własne	115

Rysunek 95 Wyniki testu wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w roztworze NaOH. Opracowanie własne.....	115
Rysunek 96 Wyniki testu wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w roztworze NaOH. Opracowanie własne.....	116
Rysunek 97 Próbkki po badaniach niszczących, sezonowane w roztworze NaCl. Opracowanie własne	116
Rysunek 98 Wyniki testu wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w roztworze NaCl. Opracowanie własne.....	117
Rysunek 99 Wyniki testu wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w roztworze NaCl. Opracowanie własne.....	117
Rysunek 100 Próbkki sezonowane w wodzie po czterech cyklach zarażania – widok od (a) przodu i z (b) boku. Opracowanie własne.....	120
Rysunek 101 Próbkki sezonowane w wodzie po czterech cyklach zarażania – widok od góry i z boku. Opracowanie własne.....	120
Rysunek 102 Próbkki po sezonowaniu w wodzie i próbach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.....	121
Rysunek 103 Wyniki wytrzymałości na zginanie, sezonowanie w wodzie; krzywe dla próbkki po dwóch i po czterech cyklach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.....	121
Rysunek 104 Wyniki wytrzymałości na ściskanie, sezonowanie w wodzie; krzywe dla próbek po dwóch i po czterech cyklach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.....	122
Rysunek 105 Próbkka sucha po czterech cyklach zamrażania-rozmrażania. Opracowanie własne.....	122
Rysunek 106 Sezonowanie próbek w wodzie zdemineralizowanej. Opracowanie własne	124
Rysunek 107 Widok elementów toru pomiarowego.	126
Rysunek 108 Rozmieszczenie punktów uderzenia (A) i (B) oraz punktu pomiaru drgań P – widoczne też punkty podparcia na elementach elastycznych.....	127
Rysunek 109 Zależność tłumienia (odwrotności przyspieszenia) od częstotliwości dla próbek polimerobetonowej (ozn. "PZYW_30") i betonowej (ozn. "Piasek_30") o grubości 30 mm i masie 3,4 kg	128
Rysunek 110 Zależność tłumienia (odwrotności przyspieszenia) od częstotliwości dla próbek polimerobetonowej (ozn. "PZYW_50") i betonowej (ozn. "Piasek_50") o grubości 50 mm i masie 5,8 kg	129

Spis tabel

Tabela 1 Skład chemiczny popiołów (tlenki). Opracowanie własne na podstawie danych Tauron.....	14
Tabela 2 Uziarnienie popiołu dennego. Opracowanie własne na podstawie danych Tauron.....	14
Tabela 3 Udział minerałów w popiele dennym. Opracowanie własne.....	15
Tabela 4 Porównanie właściwości kompozytów i betonu [41].	27
Tabela 5 Żywica poliestrowa- parametry [60].....	29
Tabela 6 Badania składu chemicznego – popiół z Elektrowni Łagisza. Źródło Laboratorium Tauron Wytwarzanie.....	51
Tabela 7 Badania składu chemicznego - popiół z Elektrowni Jaworzno II. Źródło Laboratorium Tauron Wytwarzanie.....	52
Tabela 8 Badania składu chemicznego – popiół z Elektrociepłowni Katowice. Źródło Laboratorium Tauron Wytwarzanie	52
Tabela 9 Kompozycja wypełniająca nr T1-1. Opracowanie własne	61
Tabela 10 Kompozycja wypełniająca nr T1-2. Opracowanie własne	61
Tabela 11 Kompozycja wypełniająca nr T1-3. Opracowanie własne	61
Tabela 12 Kompozycja wypełniająca nr T1-4. Opracowanie własne	61
Tabela 13 Kompozycja wypełnienia T2-1/Ł. Opracowanie własne.....	68
Tabela 14 Kompozycja wypełnienia T2-2/Ł. Opracowanie własne.....	68
Tabela 15 Kompozycja wypełnienia T2-3/Ł. Opracowanie własne.....	69
Tabela 16 Kompozycja wypełnienia T2-4/Ł. Opracowanie własne.....	69
Tabela 17 Kompozycja wypełnienia T2-5/Ł. Opracowanie własne.....	69
Tabela 18 Kompozycja wypełnienia T2-6/Ł. Opracowanie własne.....	69
Tabela 19 Zestawienie całej populacji próbek-beleczek użytych w badaniach mechanicznych (próby zginania i ściskania). Opracowanie własne	76
Tabela 20 Wytrzymałości na zginanie oraz na ściskanie badanych serii próbek T2-3/Ł eksponowanych na czynniki chemiczne.	118
Tabela 21 wynik badania składu chemicznego wody po ekspozycji próbek polimerobetonu zawierającego popiół. Opracowanie własne.....	125
Tabela 22 Częstotliwości rezonansowe (najmniejsza i największa zarejestrowana) oraz współczynniki tłumienia dla próbek betonowych ("Piasek") oraz polimerobetonowych zawierających popiół ("P-żywica") o grubości 30 mm.....	128
Tabela 23 Częstotliwości rezonansowe (najmniejsza i największa zarejestrowana) oraz współczynniki tłumienia dla próbek betonowych ("Piasek") oraz polimerobetonowych zawierających popiół ("P-żywica") o grubości 50 mm.....	129

Bibliografia

- [1] G. Ciszewski, Kotły fluidalne, Wirtualny Nowy Przemysł www.WNP.pl Lipiec 2024
- [2] Rozporządzenie Ministra Klimatu z 02.01.2020 Dz. U z dn 03.01.2020 poz nr 10
- [3] www.tauron.pl Lipiec 2024
- [4] Coal Combustion Byproducts [WWW Document], Univ. Kentucky (2020) URL <http://www.uky.edu/KGS/coal/coal-for-combustionbyproducts.php> , Accessed 25th Oct 2020 Lipiec 2024
- [5] N.I.R. Ramzi, S. Shahidan, M.Z. Maarof, N. Ali, Physical and chemical properties of coal bottom ash (CBA) from Tanjung Bin Power Plant, in: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2016, p. 12056.
- [6] N. Singh, Shehnazdeep, A. Bhardwaj, Reviewing the role of coal bottom ash as an alternative of cement, Constr. Build. Mater. 233 (2020),
- [7] Y. Zhang, L.K. Korkiala-Tanttu, M. Bor'en, Assessment for sustainable use of quarry fines as pavement construction materials: part II-stabilization and characterization of quarry fine materials, Materials 12 (2019)
- [8] N. Singh, A. Bhardwaj, Reviewing the role of coal bottom ash as an alternative of cement, Constr. Build. Mater. 233 (2020)
- [9] M. Biajawi, R. Embong, A. Kusbiantoro, H. Abdel-Jabbar A. Azmi, Impact of recycled coal bottom ash as mixing ingredient on fresh and mechanical properties of concrete; Materials Today: Proceedings 2023
- [10] P. Iwanek, P. Jelonek, Z. Mirkowski, Wstępne badania popiołów z kotła fluidalnego w aspekcie ich zagospodarowania, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2008, t. 24, z. 4/4.
- [11] J. Piotrowski, A. Bocheńczyk, Możliwości gospodarczego wykorzystania odpadów z kotłów fluidalnych, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2008, t. 24, z. 2/1
- [12] L. Janecka, G. Siemiątkowski, Odpady denne z kotłów fluidalnych - charakterystyka fizykochemiczna, ocena zagrożenia dla środowiska i możliwości zagospodarowania w produkcji klinkieru portlandzkiego. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2012, R. 5, nr 9, (9), s. 89–101
- [13] P. Iwanek, I. Jelonek, Z. Mirkowski; Gospodarka surowcami mineralnymi Tom 24 2008 Zeszyt 4/4
- [14] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. z 2020 r. poz. 10)
- [15] J. Golimowski, E. Koda; Wpływ popiołów ze spalania węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach na środowisko glebowe i wód gruntowych(2007).
- [16] M. Biajawi, R. Embong, A. Kusbiantoro, H. Abdel-Jabbar, A. Hilmi Azmi; Impact of recycled coal bottom ash as mixing ingredient on fresh and mechanical properties of concret; Materials Today: Proceedings 2023

-
- [17] L. Ruhl, A. Vengosh, G.S. Dwyer, H. Hsu-Kim, A. Deonarine, M. Bergin, J. Kravchenko; Survey of the potential environmental and health impacts in the immediate aftermath of the coal ash spill in Kingston, Tennessee, *Environ. Sci. Tech.* 43 (2009) 6326–6333.
- [18] N. Singh, M. Mithulraj, S. Arya, Influence of coal bottom ash as fine aggregates replacement on various properties of concretes: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 138 (2018) 257–271.
- [19] K. Świtłowski; <https://energetyka24.com/oze/analizy-i-komentarze/niemal-13-energii-elektrycznej-na-swiecie-jest-zielona-a-rok-2024-bedzie-przelomowy> Lipiec 2024
- [20] A. Bhatt, S. Priyadarshini, A. Mohanakrishnana, A. Abria, M. Sattlera, S. Techapaphawit; Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review; *Case Studies in Construction Materials* 2019
- [21] H. Zhou, R. Bhattarai, Y. Li, B. Si, X. Dong, T. Wang, Z. Yao; Towards sustainable coal industry: Turning coal bottom ash into wealth, *Science of The Total Environment*, Volume 804, 2022,
- [22] Coal Combustion Byproducts [WWW Document], Univ. Kentucky (2020) URL <http://www.uky.edu/KGS/coal/coal-for-combustionbyproducts.php> , Accessed 25th Oct 2020 Lipiec 2024
- [23] Coal Combustion Byproducts [WWW Document], Univ. Kentucky (2020) URL <http://www.uky.edu/KGS/coal/coal-for-combustionbyproducts.php> , Accessed 25th Oct 2020 Lipiec 2024
- [24] Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 27 października 2022 r. w sprawie określenia szczegółowych warunków utraty statusu odpadów dla odpadów powstających w procesie energetycznego spalania paliw. *Dz.U.* 2022 poz. 2330; <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20220002330> Lipiec 2024
- [25] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (*Dz. U.* z 2020 r. poz. 10)
- [26] A. Labidi, H. Ren, Q., X. L. Jiangyushan Liang, H. Wang, A. Sial, M. Padervand, E. Lichtfouse, A. Rady; Coal fly ash and bottom ash low-cost feedstocks for CO₂ reduction using the adsorption and catalysis processes, *Science of The Total Environment*, Volume 912, 2024
- [27] M. Yashwanth Reddy, M. Harihanandh, Experimental studies on strength and durability of alkali activated slag and coal bottom ash based geopolymer concrete, *Materials Today: Proceedings*, 2023
- [28] R. Slavik, V. Bednarik, M. Vondruska, A. Nemeč, Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 200, Issues 1–3, 2008, Pages 265-270,
- [29] I. Topçu, M. Toprak, Properties of geopolymer from circulating fluidized bed combustion coal bottom ash, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, Issue 3, 2011,
- [30] C.W. Babbitt, A.S. Lindner, A life cycle comparison of disposal and beneficial use of coal combustion products in Florida: Part 1: Methodology and inventory of materials, energy, and emissions, *Int. J. Life Cycle Assess.* 13 (2008) 202–211

-
- [31] K. Khaw Le Ping, Ch. Cheah, J. Liew, R. Siddique, W. Tangchirapat, M. Bin Megat Johari, Coal bottom ash as constituent binder and aggregate replacement in cementitious and geopolymer composites: A review, *Journal of Building Engineering*, Volume 52, 2022,
- [32] D. Ricci, F. Bassetti, S. Savastano; Beneficial effects of dry bottom ash extraction and recycling in modern PCF power plants, *Fuel*, Volume 215, 2018,
- [33] R. Shanmugam, S. Vetrivel, G. Sri Athava, M. Kirubhakaran, Investigation of engineering properties of sun-dried bottom ash based eco clay blocks, *Materials Today: Proceedings*, Volume 68, Part 5, 2022,
- [34] M. Lakhari, Y. Bai, L. Wong, S. Paul d , V. Anggraini, S. Kong; Mechanical and durability properties of epoxy mortar incorporating coal bottom ash as filler; *Construction and Building Materials* 315 (2022) 125677
- [35] Sprawozdanie na temat informacji niefinansowych Grupa Kapitałowa Tauron za 2022; www.tauron.pl/otauronie/esg Lipiec 2024
- [36] Analizy statystyczne GUS Ochrona środowiska 2023; www.stat.gov.pl
- [37] M. Chand, A. Kumar, U. Lakshmi, R. Kumar; Analysis of coal ash samples from thermal power plants of India for their gallium content using NAA and EDXRF techniques, *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 187, 2022,
- [38] D. Blasenbauer, F. Huber, J. Lederer, M. Quina, D. Blanc-Biscarat, A. Bogush, E. Bontempi, J. Blondeau, J. Chimenos, H. Dahlbo, J. Fagerqvist, J. Giro-Paloma, O. Hjelm, J. Hyks, J. Keane, M. L. Toader, C. Joyce O'Caollai, K. Orupöld, T. Pająk, F. Simon, L. Svecova, M. Šyc, R. Ulvang, Kati Vaajasaari, J. Van Caneghem, A. Zomeren, S. Vasarevičius, K. Wégner, J. Fellner; Legal situation and current practice of waste incineration bottom ash utilisation in Europe, *Waste Management*, Volume 102, 2020,
- [39] T. Hop: *Betony Polimerowe Tom I i II*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1992
- [40] R. Bedi, R. Chandra, S. P. Singh; *Mechanical Properties of Polymer Concrete*; Hindawi Publishing Corporation *Journal of Composites* Volume 2013, Article ID 948745.
- [41] L. Czarnecki; *Polymer concretes; Cement-Wapno-Beton*, 2010
- [42] S. Akihama, *American Concrete Institute Special Publication SP-40*, 319-338, Detroit 1973
- [43] J. Sokolowska *Long-Term Compressive Strength of Polymer Concrete-like Composites with Various Fillers*; *Materials* MDPI 2020
- [44] J. Gorninski, P. Molin, D. Kazmierczak, *Strength degradation of polymer concrete in acidic environments*, *Cement & Concrete Composites*, 2007, Vol. 29, No. 8, pp.637-645
- [45] C. Vipulanandan, N. Dharmarajan, "Flexural behavior of polyester polymer concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 17, no. 2, pp. 219–230, 1987
- [46] M. Ribeiro, C. M. L. Tavares, M. Figueiredo, A. J. M. Ferreira, and A. A. Fernandes, "Bending characteristics of resin concretes," *Materials Research*, vol. 6, no. 2, pp. 247–254, 2003

-
- [47] P. Mani, A. K. Gupta, and S. Krishnamoorthy, "Comparative study of epoxy and polyester resin-based polymer concretes," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 7, no. 3, pp. 157–163, 1987
- [48] M. Barbut M. Harja, I. Baran, Comparison of mechanical properties for polymer concrete with different types of filler, *J. Mater. Civ. Eng.* 22 (7) (2010) 696–701.
- [49] M. Ribeiro, C. M. L. Tavares, M. Figueiredo, A. J. M. Ferreira, and A. A. Fernandes, "Bending characteristics of resin concretes," *Materials Research*, vol. 6, no. 2, pp. 247–254, 2003
- [50] A. Rudy, et al. Selection methods and optimization of aggregate gradation for rigid pavement concretes in USA". " *Materiały konferencyjne z Konferencji „Dni Betonu*. 2008.
- [51] W.B. Fuller, E. Thompson, „The Laws of proportioning Concrete”, 1907, ASCE Transactions LIX: 67 – 118.
- [52] R. Bedi, R. Chandra Mechanical Properties of Polymer Concrete Hindawi Publishing Corporation 2014
- [53] W. Lokuge, T. Aravinthan, Effect of fly ash on the behaviour of polymer concrete with different types of resin, *Mater. Des.* 51 (2013) 175–181.
- [54] G. Singh, H. Kumar, S. Singh, Performance evaluation-PET resin composite composed of red mud, fly ash and silica fume, *Constr. Build. Mater.* 214 (2019) 527–538.]
- [55] J. Gorninski, D. C. Dal Molin, and C. S. Kazmierczak, Study of the modulus of elasticity of polymer concrete compounds and comparative assessment of polymer concrete and portland cement concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 11, pp. 2091–2095, 2004
- [56] D.M. Yemam, J. Kim, Y. Moon, Mechanical properties of epoxy resin mortar with sand washing waste as filler, *Materials (Basel)* 10 (3) (2017) 246.
- [57] J.M.L. Reis, Fracture and flexural assessment of red mud in epoxy polymer mortars, *Mater. Struct.* 48 (12) (2015) 3929–3936.
- [58] J.D. Rusmirovic, K.T. Trifkovic, B. Bugarski, V.B. Pavlovic, J. Dzunuzovic, M. Tomic, A.D. Marinkovic, High performance unsaturated polyester based nanocomposites: effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties, *Express Polym. Lett.* 10 (2) (2016).
- [59] J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, and C. S. Kazmierczak Strength degradation og polymer concrete in acidic environments, *Cement & Concrete Composites*, 2007, Vol. 29, No. 8, pp.637-645
- [60] A. Martínez, G. Martínez-Barrera, E. Viguera-Santiago, O. Gencel; Mechanical improvement of polymer concrete by using aged polyester resin, nanosilica and gamma rays; *Journal of Building Engineering* 58; 2022
- [61] H.A. Abdel-Rahaman, M.M. Younes, A.A.M. Yassene, Physico-mechanical properties of gamma-irradiated clay/polyester nanocomposites, *Polym. Compos.* 39 (2018) 3666–3675, <https://doi.org/10.1002/pc.24395>.
- [62] Norma PN-B-06265:2018-10 „Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A1:2016-12”

-
- [63] F. De Larrard. Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482272055>
- [64] K. Jafari, M. Tabatabaeian, A. Joshaghani, T. Ozbakkaloglu; Optimizing the mixture design of polymer concrete: An experimental investigation; Construction and Building Materials 167 (2018) 185–196
- [65] ASTM C33/C33M-16e1, Standard Specification for Concrete Aggregates, American Standards for Testing and Materials, 2016
- [66] D. Zawal, A. M. Grabiec, J. Wosiewicz Wytrzymałość Betonu z dużą zawartością betonowego kruszywa z recyklingu; Architektura 13 (4) 2014, 43–56
- [67] K. Yeon, Y. Choi, Current Researches and Uses of Concrete-Polymer Composites in Korea, 6 th Asia Symposium on Polymers in Concrete, 2009
- [68] A. Mohan, S. Karthika, J. Ajith, “Investigation on Ultra-High Strength Slurry Infiltrated Multiscale Fibre Reinforced Concrete” Materials Today: Proceedings 22(2020) 904-911
- [69] A. Ali, A. Ansari, Polymer Concrete as Innovative Material for Development of Sustainable Architecture; 2 nd International Conference on Emerging Trends in Engineering & Technology, 2013
- [70] J. Prażmo, R Sobczak; Analiza możliwości wykorzystania polimerobetonu jako materiału do budowy korpusów obrabiarek wodno-ściernych [www. Waterjet.org.pl](http://www.Waterjet.org.pl) 2012
- [71] H. Fallah-Arani, F.Shahbaz Tehrani, H. Koohani, B. Elmdoust, N.Jafari Nodoushan, Z. Shafiei, Optimization of resin content to improve electrical and mechanical properties of polymer-concrete line-post insulators used in electrical distribution networks, Electric Power Systems Research, Volume 220, 2023
- [72] H. Reza Karimi, E. Khedri, M.R.M. Aliha, H. Shaker, P. Haghghatpour, Repair efficiency evaluation for cracked asphalt mixture pavement in different ambient temperatures using bitumen and polymer concrete as repair materials, Construction and Building Materials, Volume 369, 2023
- [73] M.M. Reda Taha, M. Genedy, Y. Ohama, 17 - Polymer concrete, Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete, 2019
- [74] <https://inzynieria.com/inzbezwykopowa/wiadomosci/64345.polimerobeton-budowa-wszystkich-rurociagow-w-kazdych-warunkach.jaka-powinna-byc-rura-do-mikrotunelowania> © inzynieria.com, Lipiec 2024
- [75] N. Caluk, G. Seisdedos, A. Azizinamini, Destructive and non-destructive testing of potential lunar polymer concrete for future lunar habitable infrastructure, Construction and Building Materials, Volume 405, 2023,
- [76] S. Ulubeyli, Lunar shelter construction issues: The state-of-the-art towards 3D printing technologies, Acta Astronautica, Volume 195, 2022
- [77] H. Shah, S. Anwar, M. Raza, A. Ullah, M. Iqbal. Utilization of Polymer Concrete Composites for a Circular Economy: A Comparative Review for Assessment of Recycling and Waste Utilization. Polymers 2021

-
- [78] Y. Shen, B. Liu, M. Shen. Mechanical Properties and Resistance to Acid Corrosion of Polymer Concrete Incorporating Ceramsite, Fly Ash and Glass Fibers. *Materials* 2019, 12, 244
- [79] J. Sokołowska, P. Woyciechowski, P. Łukowski, K. Kida. Effect of Perlite Waste Powder on Chemical Resistance of Polymer Concrete Composites. *Adv. Mater. Res.* 2015, 1129, 516–52
- [80] B. Zegardło, P. Ogrodnik, A. Bombik. Physico-Mechanical Properties and Microstructure of Polymer Concrete with Recycled Glass Aggregate. *Materials* 2018, 11, 121
- [81] J. Sokołowska. Technological properties of polymer concrete containing vinyl-ester resin waste mineral powder. *J. Build. Chem.* 2016, 1, 84–91
- [82] G. Sosoi, M. Barbuta, A. Serbanoiu, D. Babor; Wastes as aggregate substitution in polymer concrete 11th International Conference Interdisciplinarity in Engineering, INTER-ENG 2017
- [83] M. Akın, R. Polat, The effect of vehicle waste tires on the mechanical, hardness and stress–strain properties of polyester-based polymer concretes, *Construction and Building Materials*, Volume 325, 2022
- [84] S. Tasnim, F. Uddin A. Shaikh, P. K Sarker, Mechanical properties and microstructure of lightweight polymer composites containing mono and hybrid fillers sourced from recycled solid wastes, *Construction and Building Materials*, Volume 277, 2021, 122369
- [85] M. Barbuta, A. Serbanoiu, C. Cadere, C. Helepciuc; Effects of Marble Waste on Properties of Polymer Concrete; *Advanced Engineering Forum Submitted: Trans Tech Publications, Switzerland ISSN: 2234-991X, Vol. 21, pp 213-218 2017*
- [86] H. Alperen Bulut, Remzi Şahin, A study on mechanical properties of polymer concrete containing electronic plastic waste, *Composite Structures*, Volume 178, 2017
- [87] K. Rebeiz, D Folwer, D. Paul; Polymer Concrete and Polymer Mortar Using Resins Based on Recycled Poly (ethylene terephthalate) *Journal of Applied Polymer Science* [
- [88] Polski Związek Producentów Kruszyw <https://www.kruszpol.pl/index.php/kruszywa>
- [89] <https://www.epa.gov/coalash/coal-ash-rule#summary>
- [90] <https://bioeko.tauron.pl/ups-upw/piasek-denny>
- [91] www.tauron-wytwarzanie.pl Lipiec 2024
- [92] www.tauron-ciepło.pl Lipiec 2024
- [93] G. Skotniczny, M. Kozioł, J. Korol, P. Poneta: Production and Evaluation of Synthetic Lightweight Aggregates Based on Mixture of Fluidized Bed Fly Ash and Post-Mining Residues. *Materials*, 15(2022), artykuł nr 660, DOI: 10.3390/ma15020660
- [94] Norma PN-EN 933-2:2021-01 Badania geometrycznych właściwości kruszyw -- Oznaczanie składu ziarnowego -- Nominalne wymiary otworów sit badawczych
- [95] Kruszywa w składzie betonu – Prezentacja ; https://www.heidelbergmaterials.pl/sites/default/files/assets/document/a2_-_kruszywa_w_skladzie_betonu.pdf Lipiec 2024

-
- [96] Kruszywa w składzie betonu – Prezentacja; https://www.heidelbergmaterials.pl/sites/default/files/assets/document/a2_-_kruszywa_w_skladzie_betonu.pdf Lipiec 2024
- [97] M. Barbuta , N. Țaranu, M. Harja; Wastes used in obtaining polimer composite; Environmental Engineering and Management Journal 2009
- [98] J. Korlól D. Burchart- Korol Energooszczędny sposób przygotowania materiałów odpadowych do recyklingu.
- [99] Obrazy od producenta urządzenia - IdeaPro
- [100] Norma PN-EN 196-1 - wersja polska; Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości. 2016
- [101] F. Hersh Effect of Chemical Activators on the Compressive Strength of Cement-Slag Mortar Materials Science and Engineering
- [102] J.M.L. Reis A comparative assessment of polymer concrete strength after degradation cycles; Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering 2009
- [103] W. Ferdous, A. Manalo, H. Wong, R. Abousnina, O. AlAjarmeh, Y. Zhuge, P. Schubel; Optimal design for epoxy polymer concrete based on mechanical properties and durability aspects; Construction and Building Materials 232 2020
- [104] W. Ferdous, A. Manalo, T. Aravinthan, G. Van Erp, Properties of epoxy polimer concrete matrix: effect of resin-to-filler ratio and determination of optimal mix for composite railway sleepers, Constr. Build. Mater. 124 (2016) 287–300.
- [105] K.T. Varughese, B.K. Chaturvedi, Fly ash as fine aggregate in polyester based polymer concrete, Cement and Concrete Composites, Volume 18, Issue 2, 1996
- [106] T. Rochman, S., S. Susilo, H. Wardhana, Vinyl-ester-based polymer concrete incorporating high volume fly ash under tensile, compressive, and flexural loads, Journal of King Saud University - Engineering Sciences, 2023
- [107] PN-EN ISO 178:2019-06 <https://www.iso.org/standard/70513.html>
- [108] M. Shokrieh, M. Heidari-Rarani, M. Shakouri, E. Kashizadeh, Effects of thermal cycles on mechanical properties of an optimized polymer concrete, Constr. Build. Materials (2011).
- [109] ASTM C29/C29M-16, Standard Test Method for Bulk Density (“Unit Weight”) and Voids in Aggregate, American Standards for Testing and Materials, 2016
- [110] K. Rebeiz, S. Serhal, A. Craft, Properties of Polymer Concrete Using Fly Ash, Journal of Materials in Civil Engineering, 2004, Vol. 16, No.1, pp.15-19.
- [111] V. Toufigh, M. Jafarian Abyaneh, K. Jafari, Study of behavior of concrete under axial and triaxial compression, ACI Mater. J. 114 (04) (2017) 619–629.
- [112] A. Fattah, M El-Hawary; Flexural Behavior of polymer concrete, Construction & Building Materials, 1999, Vol.13, pp.253-62
- [113] RILEM 1995, PC-12: Method of test of chemical resistance of polymer concrete and mortar. Technical Committee TC-113 “test Methods for concrete polymer composites

-
- (CPT), International Union of testing and Research Laboratories for Materials and Structures.
- [114] S. Mebarkia, C. Vipulandan. Mechanical properties and water diffusion in polyester polymer concrete, *Journal of Engineering Mechanics*, 1995, Vol. 121, No. 12, pp. 1359-1365.
- [115] T. Yamamoto. The production, performance and potential of polymers in concrete, In proceedings of 5th International Congress on polymers in concrete, pp 395-398
- [116] M. Ribeiro, C. Taveras, A. Ferreira. Chemical Resistance of epoxy and polyester polymer concrete to acids and salts, *Journal of Polymer Engineering*, Vol 22, No. 1, pp. 27-44 ,2002
- [117] S. Mebarkia, C.Vipulandan, Mechanical properties and water diffusion in polyester polymer concrete, *Journal of Engineering Mechanics*, 1995, Vol. 121, No. 12, pp. 1359-1365.
- [118] J. Reis, A. Ferriera, The effects of atmospheric exposure on fracture properties of polymer concrete, *Building and Environment*, 2006, Vol, 41, No. 3, pp.262-267.
- [119] EA NEN 7375:2004 Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. The Tank Test
- [120] ROZPORZĄDZENIE 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 do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych. Dz.U.2019.1311
- [121] G. A. Papagiannopoulos, G. D. Hatzigeorgiou: On the use of the half-power bandwidth method to estimate damping in building structures. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 31 (2011) 1075–1079; doi: 10.1016/j.soildyn.2011.02.007
- [122] Y. Tian, D. Lu, J. Zhou, Y. Yang, Z. Wang: Damping Property of Cement Mortar Incorporating Damping Aggregate. *Materials*, 2020, 13, 792; doi:10.3390/ma13030792
- [123] Ch Zhou, X Pei, W Li, Y Liu: Mechanical and Damping Properties of Recycled Aggregate Concrete Modified with Air-Entraining Agent and Polypropylene Fiber. *Materials*, 2020, 13, 2004; doi:10.3390/ma13082004
- [124] J. Korol, G. Skotniczny, M. Kozioł, E. Chmielnicka, M. Kowalik.: Application of polymer concrete containing industrial bottom ashes in footing plates for energy poles. *Cement Wapno Beton*, 28(2023)5, 284-300, DOI: 10.32047/CWB.2023.28.5.1
- [125] O. Walter Oyawa, K. Sugiura, E. Watanabe. Flexural response of polymer concrete filled steel beams. *Construction and Building Materials*, Vol. 18, Issue 6, 2004, 367-376, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2004.03.009
- [126] M. Bieńkowski. Rynek kruszyw i surowców skalnych w Polsce i na świecie, P&B 2023
- [127] I. Baic W. Kozioł, A. Miros Wydobycie kruszyw w latach 1993 – 2022. Tendencje zmian i prognozy. *Kruszywa mineralne t 7*, oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2024
- [128] P. Piestrzyński, Technologie CCS/U to konieczność i przyszłość budująca nową gałąź gospodarki. *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*, nr 2 (107) 2023

-
- [129] kb.pl,(kalkulator budowlany) https://kb.pl/cenniki/uslugi/cennik-betonu-po-klasach-w-calej-polsce-sprawdz-ceny/#google_vignette
- [130] <https://www.zywicasklep.pl/polimerobeton>
- [131] <https://raport.tauron.pl/klimat-i-srodowisko/kluczowe-polityki/polityka-srodowiskowa-w-grupie-tauron/> Raport Zintegrowany 2022.
- [132] J. Sokolowska Long-Term Compressive Strength of Polymer Concrete-like Composites with Various Fillers, MDPI Materials 2020