



**Politechnika
Śląska**

**Analiza cech materiałowych geopolimerów
bazujących na odpadach przemysłowych w
kontekście ich zastosowania w budownictwie**

**(Analysis of material properties of industrial waste-based
geopolymers for assessment of their usability in
construction)**

Mgr inż. Natalia Wielgus

Politechnika Śląska,
Wydział Budownictwa,
Katedra Inżynierii Budowlanej.

Promotorzy:

Prof. dr hab. inż. Jan Kubica

Dr inż. Marcin Górski, prof. PŚ

1. Wstęp

1.1 Tło oraz motywacja do rozpoczęcia badań

Problemy związane ze środowiskiem, w tym emisja dwutlenku węgla, stały się w ostatnich latach jednym z najbardziej naglących zagadnień. Według wyliczeń, produkcja cementu odpowiada współcześnie nawet za 8% globalnej emisji CO₂. Jednym z proponowanych sposobów na obniżenie emisji CO₂ jest częściowe zastąpienie betonu alternatywnymi materiałami, na przykład geopolimerami. Geopolimery stanowią stosunkowo nowy materiał powstały poprzez zmieszanie glinokrzemianowego prekursora z odpowiednim aktywatorem. Ze względu na swoje właściwości geopolimery są rozważane jako jedna z najlepszych alternatyw dla betonu. Dodatkowo, oprócz niższej niż przy produkcji betonu emisji CO₂, geopolimery wymagają niemal 30% mniej wody, co pozwala na zaoszczędzenie materiału, którego wysokie zużycie jest kolejnym poważnym zagrożeniem. Następną zaletą geopolimerów jest możliwość utylizacji różnego rodzaju odpadów w roli głównego prekursora lub w roli kruszywa.

1.2 Zdefiniowanie zagadnienia

Utylizacja odpadów w roli prekursora w geopolimerze jest powszechna, w dalszym ciągu jednak rolę kruszywa odgrywają przeważnie materiały pochodzenia naturalnego, najczęściej piasek. Poszukiwania kruszywa będącego odpadem, stanowią w dalszym ciągu otwarte zagadnienie. Główny cel pracy stanowi ocena, czy możliwa jest utylizacja odpadowego szkła kineskopowego w roli kruszywa w geopolimerze na bazie metakaolinu. Badania przedstawione w pracy stanowią jednocześnie odpowiedź na realny problem utylizacji szkła kineskopowego, które, z uwagi na zawartość ołowiu, jest odpadem niebezpiecznym dla środowiska. Temat utylizacji szkła kineskopowego w geopolimerze nie został jeszcze dogłębnie zbadany, a dodatkowo, w większości dotychczasowych badań stosowano szkło w formie proszku. Poniższa praca może stanowić zatem wkład w problem utylizacji szkła kineskopowego opisując jego zastosowanie w geopolimerze, jednocześnie uzupełniając listę alternatywnych kruszyw do geopolimeru.

1.3 Hipotezy badawcze

Hipoteza 1: Odpadowe szkło kineskopowe może być użyte w geopolimerze na bazie metakaolinu bez obróbki wstępnej.

Hipoteza 2: Geopolimer na bazie metakaolinu z dodatkiem szkła kineskopowego jako kruszywa może być rozważany w roli potencjalnego materiału budowlanego ze względu na wytrzymałość na zginanie i na ściskanie.

Hipoteza 3: Geopolimer na bazie metakaolinu może dojrzewać w różnych temperaturach bez znaczącego wpływu na wytrzymałość na zginanie i na ściskanie.

Hipoteza 4: Zastosowanie szkła kineskopowego w geopolimerze na bazie metakaolinu zmniejsza ryzyko zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi.

1.4 Cel pracy

Główny cel pracy stanowiło opisanie nowego potencjalnego materiału budowlanego: geopolimeru na bazie metakaolinu z dodatkiem kruszywa w postaci szkła kineskopowego będące jednocześnie zaproponowaniem nowego sposobu utylizacji szkła kineskopowego. Realizacja głównego celu wymagała konfrontacji z licznymi pośrednimi celami.

2. Dotychczasowy stan wiedzy

2.1 Geopolimer – charakterystyka ogólna

MacKenzie, w swojej publikacji podaje następujący zbiór cech charakteryzujący geopolimery: są to materiały nieorganiczne; posiadające trójwymiarową strukturę zbudowaną z tetraedrycznych elementów Al-O oraz Si-O, których ładunek jest równoważony przez jony metali alkalicznych; zawierają głównie glin i krzem; syntetyzują w temperaturze pokojowej w wyniku kondensacji glinokrzemianów

przy wysokim odczynie pH; pozostają stabilne w obliczu wysokich temperatur (nawet 1000°C); na każdym etapie pozostają amorficzne w promieniach rentgenowskich. Geopolimery powstają w wyniku geopolimeryzacji, który to proces został podzielony na trzy główne fazy: dekonstrukcji, polimeryzacji i stabilizacji (polikondensacji). Najbardziej popularnymi materiałami wykorzystywanymi w roli prekursora są metakaolin, popiół lotny i żużel wielkopiecowy. Do roli aktywatora najczęściej wybierana jest mieszanka szkła wodnego i wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu. Najczęstszym podejściem do projektowania składu danej mieszanki geopolimerowej jest dobór poszczególnych składników (prekursora oraz aktywatorów) tak, aby osiągnąć pożądany współczynnik pierwiastków Si/Al oraz Na/Al. Takie podejście, według wielu naukowców jest kluczowe dla osiągnięcia wysokiej wytrzymałości geopolimeru. Za optymalny przedział wartości współczynnika Si/Al uznaje się wartości od 1,75 do 2,2, zaś dla współczynnika Na/Al jest to przedział od 0,9 do 1,2.

2.2 Tło historyczne, aktualnie prowadzone badania oraz zastosowania geopolimerów

Geopolimery są często nazywane „nowym” materiałem i w istocie, w ostatnich latach liczba badań na ich temat gwałtownie wzrosła, jednakże początki geopolimeru sięgają dalej niż można by początkowo przypuszczać. Według słynnego francuskiego naukowca, Josepha Davidovitsa, geopolimery były stosowane już w starożytności, między innymi do budowy piramid w Egipcie. Pierwsze udokumentowane i niekwestionowane zastosowanie geopolimerów pojawia się na początku XX wieku i jest nim patent Hansa Kuhla. W dalszych latach belgijski naukowiec Arthur Oscar Purdon wynalazł materiał - „Purdocement” - bazujący w 90% na żużlu wielkopiecowym. Równolegle, Profesor Victor Glukhovskiy rozpoczął szerokie badania nad materiałami aktywowanymi alkalicznie, którym nadał nazwę „Gruntosilkiaty”. W latach 70-tych, we Francji, prace rozpoczął człowiek, który jest uznawany za twórcę terminu „geopolimer” – wspomniany już Joseph Davidovits. W latach 80-tych w Polsce, badania nad geopolimerami były prowadzone między innymi przez profesora Jana Małolepszego, Jana Deję oraz Wiesławę Nocuń-Wczelik.

Pośród wybitnych naukowców zajmujących się współcześnie tą tematyką, z pewnością należy wymienić profesora Johna Provisa oraz profesora Jannie van Deventara. Liczne badania prowadzone są na całym świecie, również w Polsce. Profesor Janusz Mięka z Politechniki Krakowskiej opracował nowy rodzaj geopolimeru bazującego na tufie wulkanicznym pochodzącym z okolicznej wioski – Filipowic, a profesor Izabela Hager pracuje między innymi nad właściwościami geopolimerów bazujących na popiołach lotnych. Profesor Lech Czarniecki z Politechniki Warszawskiej, wraz z innymi naukowcami prowadzi szerokie badania nad betonami polimerowo-cementowymi. Na Politechnice Śląskiej w ostatnich latach został sfinalizowany międzynarodowy projekt REMINE, w ramach którego pracowano nad nowymi mieszankami na bazie odpadów przemysłowych i wydobywczych.

Geopolimery znajdują wiele zastosowań w różnych dziedzinach. Do jednych z najbardziej spektakularnych zastosowań należy budowa lotniska w Brisbane. Geopolimerów można użyć również przy produkcji: bloczków, dachówek, zbiorników na wodę, systemów filtracji wody, krawężników, segmentów w tunelach, antykorozyjnych powłok ochronnych dla żelbetu i przeciwogniowych powłok ochronnych dla konstrukcji żelbetowych i stalowych. Pośród wielu innych zastosowań geopolimerów można wymienić: druk 3D, materiały samonaprawialne, restaurację zabytków, a w przyszłości być może nawet budowlę na powierzchni księżyca.

2.3 Szkło kineskopowe, charakterystyka materiału

Szkło kineskopowe stanowi zasadniczą część (blisko 85%) kineskopu, który z kolei jest podstawowym elementem niemal wszystkich starych odbiorników telewizyjnych oraz monitorów. Kineskop jest zbudowany z trzech głównych części: lejku/stożka (zawierającego ołów), szyjki (zawierającej ołów) oraz ekranu (wolnego od ołowiu, ale zawierającego bar i stront). Metale ciężkie zawarte w szkłe kineskopowym stanowią zagrożenie dla środowiska i sprawiają, że przechowywanie starych kineskopów na wysypiskach śmieci zarówno jak i ich recykling są problematyczne i mogą być niebezpieczne. Stare szkło kineskopowe może być używane do produkcji nowych materiałów, między

innymi szkła piankowego, płytek ceramicznych, czy też do włókien szklanych. Dość powszechne jest również wykorzystanie szkła kineskopowego w betonie, głównie w roli kruszywa drobnego. Większość publikacji raportuje spadek wytrzymałości betonu wraz z dodatkiem szkła kineskopowego. Nieliczne źródła jednak, podają wzrost wytrzymałości betonu w którym zastosowano szkło kineskopowe.

2.4 Zastosowanie szkła kineskopowego w geopolimerze

Według badań, geopolimery posiadają właściwości pozwalające na zamknięcie i unieszkodliwienie wewnątrz swojej struktury metali ciężkich. Naukowcy przedstawiają wyniki pokazujące wysoką skuteczność immobilizacji między innymi takich pierwiastków jak ołów, cynk, kadm, czy chrom. Wspominanie właściwości sprawiają, że geopolimer jest traktowany jako potencjalna alternatywa dla bezpiecznego i skutecznego recyklingu szkła kineskopowego. W literaturze naukowej znajdują się przykłady badań nad zastosowaniem szkła kineskopowego w geopolimerze, głównie w formie proszku, ale również w formie kruszywa. Badania przeprowadzone były na geopolimerach bazujących na różnych materiałach: na popiele lotnym, na żużlu wielkopieczowym, mieszance popiołu lotnego i żużla, na metakaolinie oraz na mieszance metakaolinu i gliny. Badania opisują głównie wpływ szkła kineskopowego na wytrzymałość geopolimeru oraz skuteczność immobilizacji metali ciężkich. Niektóre publikacje opisują również ograniczenie ekspansji powodowanej reakcją alkaliczną, czy wzrost odporności na promieniowanie.

2.5 Dotychczasowy stan wiedzy – analiza i podsumowanie

Liczba badań dotyczących zastosowania szkła kineskopowego w geopolimerze jest ograniczona. Dodatkowo, program przeprowadzonych na ten temat badań również jest ograniczony. Na podstawie przeglądu literatury zauważono poniższe braki:

- Większość badań była prowadzona na geopolimerze zawierającym szkło w postaci sypkiej.
- Większość badań została wykonana na próbkach wykonanych z jednej mieszanki, dojrzewających w jednych warunkach.
- Większość badań przedstawia badania jednego typu wytrzymałości lub dotyczy jedynie wypłukiwania metali ciężkich z pominięciem badań wytrzymałościowych.
- Brak jest rozszerzonych badań dotyczących jednego wybranego typu geopolimeru.

Podsumowując, szkło kineskopowe stanowi niebezpieczny odpad, który powinien zostać poddany bezpiecznej utylizacji. Badania wykazują, że wykorzystanie szkła kineskopowego w geopolimerze stanowi obiecujący kierunek utylizacji. Niestety, brak rozszerzonych badań dotyczących jednego konkretnego typu geopolimeru zawierającego szkło utrudnia zastosowanie tego rozwiązania w rzeczywistości. W świetle zidentyfikowanych przez Autorkę braków w literaturze naukowej, padła decyzja o przeprowadzeniu rozszerzonych badań na geopolimerze bazującym na metakaolinie, z dodatkiem szkła kineskopowego w roli kruszywa. Głównym celem badań jest określenie, czy konkretny rodzaj szkła kineskopowego, pozyskany z lokalnego wysypiska może zostać użyty w roli kruszywa w geopolimerze bazującym na metakaolinie. Program badań obejmuje określenie optymalnej mieszanki, oraz wpływu wybranych czynników (czasu i temperatury dojrzewania, stężenia aktywatora, wielkości ziaren kruszywa) na wytrzymałość na zginanie i na ściskanie. Program badań obejmuje również określenie temperatury wewnątrz geopolimeru w trakcie dojrzewania, gęstości, porowatości oraz wypłukiwania wybranych metali ciężkich.

3. Badania wstępne (wraz z dyskusją)

3.1. Materiały

Podstawowymi składnikami każdej mieszanki były: metakaolin, kruszone szkło kineskopowe, wodorotlenek sodu oraz szkło wodne. W roli prekursora, do badań wykorzystano komercyjny metakaolin, MK-40 dostarczony przez producenta (Astra Technologia Betonu). Kruszone, odpadowe szkło kineskopowe, pochodzące z rozbiórki starych telewizorów oraz monitorów, stanowiło

podstawowe kruszywo. Szkło, po dostarczeniu przez zakład (Thornmann Recycling LTD) nie zostało poddane żadnym dodatkowym obróbkom. Maksymalny rozmiar frakcji wynosił 4 mm. W roli aktywatorów użyto mieszanki komercyjnego szkła wodnego oraz roztworu wodnego wodorotlenku sodu. Do większości badań wykorzystano roztwór wodny wodorotlenku sodu o stężeniu molowym 10 mol/L, przygotowany nie później niż na 24 godziny przed badaniem.

3.2. Metody badawcze

Na początku każdego badania mieszano metakaolin ze szkłem kineskopowym, a następnie dodawano uprzednio wymieszane ze sobą aktywatory. Gotową mieszankę układano w prostopadłościennych formach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, zagęszczano i przykrywano. Po określonym czasie dojrzewania (czas i warunki dojrzewania przedstawiono w opisie poszczególnych badań), próbki rozformowano, zważono, zmierzono i poddano badaniu w maszynie wytrzymałościowej Controls® Model 65-L27C12 numer seryjny 12020060. W pierwszym kroku zbadano wytrzymałość na zginanie (badanie trójpunktowe), a następnie, na połówkach beleczek przeprowadzono badanie wytrzymałości na ściskanie (zastosowano metalowe przekładki o wymiarach 40 x 40 mm). Badanie przeprowadzono zgodnie z normą EN 196-1:2016, w budynku Laboratorium Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej.

3.3. Właściwości szkła kineskopowego użytego w pracy

Szkło kineskopowe użyte do badań pochodziło z jednego źródła, jednak zostało dostarczone w różnym czasie i pochodziło z trzech różnych partii, które różniły się od siebie w nieznaczny sposób granulacją ziaren. Na początku badań przeprowadzono badanie wstępne, mające na celu sprawdzić, czy wyniki otrzymywane z geopolimeru zawierającego szkło z różnych partii mogą być ze sobą porównywane. Badanie wykazało niewielkie różnice w wynikach, w dalszej części doktoratu porównywano więc wyniki otrzymywane na szkłe z różnych partii.

3.4. Właściwości mechaniczne geopolimeru ze szkłem kineskopowym i geopolimeru z piaskiem

W ramach badań wstępnych, wykonano porównawcze próbki zawierające metakaolin, aktywatory oraz normowy piasek, przeznaczony do zapraw cementowych. Otrzymane wyniki porównano z wynikami próbek o takim samym składzie i dojrzewających w takich samych warunkach, zawierających szkło kineskopowe. Badanie pokazało, że zamiana standardowo używanego kruszywa drobnego (piasku) na szkło kineskopowe może prowadzić do stosunkowo niewielkich spadków wytrzymałości na ściskanie (1%) oraz bardziej znaczących spadków wytrzymałości na zginanie (37%).

3.5 Wpływ zawartości szkła kineskopowego na właściwości mechaniczne

Celem badania było wyznaczenie wpływu zawartości szkła kineskopowego w mieszance na właściwości mechaniczne (wytrzymałość na zginanie, ściskanie oraz gęstość materiału). Wykonano 8 mieszanek o różnym procentowym stosunku masowym metakaolinu (M - metakaolin) do szkła kineskopowego (G - glass): M/G 25/75; M/G 33/67; M/G 40/60; M/G 50/50, M/G 60/40, M/G 67/33; M/G 75/25. Starano się utrzymać podobny stosunek masowy metakaolinu do aktywatora. We wszystkich mieszankach utrzymano stały stosunek szkła wodnego do wodorotlenku sodu (stężenie 10 mol/l) równy 2,0. Wszystkie próbki dojrzewały przez pierwsze 24 godziny w temperaturze 60°C i wilgotności 40%, a następnie w temperaturze pokojowej (~20°C). Wytrzymałość zbadano po 7 dniach. Według uzyskanych wyników, ilość szkła kineskopowego w mieszance nie wpływa w znaczący sposób na wytrzymałość na zginanie i na ściskanie geopolimeru. Nie znaleziono monotonicznej zależności pomiędzy stosunkiem masowym metakaolinu do szkła, a wytrzymałością materiału. Zakres uzyskanych wyników wytrzymałość na zginanie to 3,6 MPa – 6,2 MPa, a na ściskanie: 41,6 MPa – 50,1 MPa. Stosunek wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie (f_x/f_c) wynosił pomiędzy 0,07, a 0,13 i nie był powiązany ze wzrostem zawartości szkła kineskopowego. Średni wskaźnik f_x/f_c wyniósł 0,11. Gęstość próbek rosła wraz ze wzrostem zawartości szkła kineskopowego.

Do dalszych badań wybrano cztery mieszanki o stosunku masowym metakaolinu do szkła równym: M/G 25/75; M/G 33/67; M/G 50/50 i M/G 60/40. Dwie pierwsze mieszanki zostały wybrane z racji stosunkowo wysokich wyników wytrzymałości oraz wysokiej zawartości szkła kineskopowego, którego utylizacja jest jednym z najważniejszych powodów badań. Mieszanka zawierająca metakaolin i szkło w stosunku 1:1 została wybrana ponieważ próbki wykonane na jej bazie uzyskały najwyższe wyniki zarówno wytrzymałości na zginanie jak i na ściskanie. Próbki wykonane z ostatniej z wymienionych mieszanek z kolei, uzyskały wysokie i stabilne wyniki.

W literaturze naukowej brak jest jednoznacznego określenia wpływu zawartości szkła (zarówno zwykłego jak i kineskopowego) na wytrzymałość geopolimeru. Część źródeł podaje obniżenie wytrzymałości, a część wzrost wytrzymałości wraz ze wzrostem zawartości szkła. Prace uwzględniające badanie gęstości, deklarują jej wzrost wraz ze wzrostem zawartości szkła w mieszance.

3.6 Wpływ temperatury dojrzewania na właściwości mechaniczne

Celem badania było sprawdzenie wpływu różnych temperatur dojrzewania na wytrzymałość geopolimeru wykonanego z czterech wybranych mieszanek: M/G 25/75; M/G 33/67; M/G 50/50 i M/G 60/40. Próbki dojrzewały w następujących warunkach. Pierwsza partia dojrzewała przez 7 dni w temperaturze pokojowej ($\sim 20^{\circ}\text{C}$), próbki zostały rozformowane po pierwszych 24 godzinach. Druga partia również dojrzewała przez 7 dni w temperaturze pokojowej ($\sim 20^{\circ}\text{C}$), ale próbki zostały rozformowane dopiero po 7 dniach, tuż przed badaniem wytrzymałości. Trzecia i czwarta partia dojrzewały przez pierwsze 24 godziny w komorze klimatycznej, w temperaturze kolejno 40°C (partia trzecia) i 60°C (partia czwarta) i wilgotności 40%. Następnie próbki zostały rozformowane i przez kolejne 6 dni dojrzewały w temperaturze pokojowej. Powierzchnie próbek z partii pierwszej pokryły się siecią rys i pęknięć. Na próbkach dojrzewających w pozostałych warunkach nie zaobserwowano pęknięć. Cała seria zarysowanych próbek uzyskała niższe wyniki wytrzymałości zarówno na zginanie jak i na ściskanie niż pozostałe próbki. Według wyników badania, wytrzymałość na zginanie rośnie wraz ze wzrostem temperatury dojrzewania. W przypadku wytrzymałości na ściskanie, nie odnotowano zależności między temperaturą dojrzewania, a uzyskanymi wynikami. Spośród czterech badanych mieszanek, dwukrotnie najwyższą wytrzymałość uzyskały próbki dojrzewające w 20°C (z partii drugiej). Zaobserwowano spadek gęstości próbek wraz ze wzrostem temperatury dojrzewania.

Do dalszych badań wybrano mieszanki M/G 25/75 (z uwagi na wysoką wytrzymałość na ściskanie oraz wysoką zawartość szkła kineskopowego) oraz M/G 50/50 (z uwagi na wysokie wyniki wytrzymałości na ściskanie i zginanie). Dalsze badania wykonywano na próbkach dojrzewających przez pierwsze 24 godziny w 40°C , ponieważ próbki dojrzewające w tych warunkach uzyskały wysokie i stabilne wyniki wytrzymałości.

Pośród przeanalizowanych przez Autorkę wyników badań innych naukowców, dominuje wniosek, że wytrzymałość geopolimeru wzrasta wraz ze wzrostem temperatury dojrzewania aż do pewnej jej wartości (najczęściej podawana jest wartość 60°C), a następnie zaczyna spadać wraz z dalszym wzrostem temperatury. Według źródeł, podwyższona temperatura dojrzewania przyspiesza rozpuszczanie cząsteczek glinu i krzemu oraz przyspiesza budowę zwartej struktury o wysokiej wytrzymałości. Pojawiają się również odmienne wyniki, pokazujące stały wzrost wytrzymałości wraz ze wzrostem temperatury dojrzewania, jak i wyniki wykazujące wyższą wytrzymałość uzyskaną przez próbki dojrzewające w niskich temperaturach (10°C , 20°C).

3.7 Wyznaczenie zmian temperatury i wytrzymałości w czasie

Badanie wykonano na próbkach wykonanych z mieszanek M/G 25/75 i M/G 50/50, dojrzewających przez pierwsze 24 godziny w komorze klimatycznej, w temperaturze 40°C , a następnie rozformowanych i dojrzewających w temperaturze pokojowej ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Badanie wytrzymałości wykonano po 1, 3, 7, 14 i 28 dniach. Równolegle, prowadzono pomiar zmian temperatury wewnątrz geopolimeru, za pomocą czujników przymocowanych wewnątrz form. Pomiar temperatury rozpoczęto w momencie umieszczenia mieszanki w formach. Odnotowano dwie wyraźne kulminacje wzrostu

temperatury, pierwszy, stosunkowo niewielki, po paru minutach od ułożenia mieszanki, oraz drugi, znacznie wyższy (w przypadku mieszanki M/G 25/75 maksymalna temperatura wyniosła 43,80°C, zaś w przypadku mieszanki M/G 50/50 było to 47,06°C), po około 6 godzinach. Następnie, temperatura wewnątrz geopolimeru zaczęła spadać, aż osiągnęła temperaturę panującą wewnątrz komory klimatycznej, co nastąpiło po około 19 godzinach od umieszczenia mieszanki w formie.

Badanie wytrzymałości na ściskanie, prowadzone w kolejnych dniach pokazało, że w przypadku próbek wykonanych z mieszanki M/G 50/50, zarówno wytrzymałość na zginanie jak i na ściskanie rośnie, wraz z upływem czasu. W przypadku próbek wykonanych z mieszanki M/G 25/75, wytrzymałość na zginanie utrzymywała się na podobnym poziomie, natomiast wytrzymałość na ściskanie zaczęła spadać po siódmym dniu. Gęstość wszystkich próbek spadała w kolejnych dniach dojrzewania.

Ze względu na niepokojący spadek wytrzymałości na ściskanie wraz z upływem czasu, gorszą urabialność oraz niższą wytrzymałość na zginanie, mieszankę M/G 25/75 odrzucono, a do badań zasadniczych (których opis obejmuje cały kolejny rozdział) wybrano mieszankę M/G 50/50.

Pośród literatury znajdują się badania, w których odnotowano dwa lub trzy piki egzotermiczne w trakcie dojrzewania geopolimeru. Według naukowców, pierwszy pik jest spowodowany początkowym rozpuszczaniem metakaolinu w roztworze alkalicznym. Następnie proces reakcji chemicznej spowalnia, co skutkuje spadkiem na wykresie wydzielania ciepła. Następny skok jest spowodowany gwałtownym rozpadem cząsteczek metakaolinu. Ostatni przyrost ciepła odpowiada polimeryzacji rozpuszczonych produktów w żel geopolimerowy. Brak odnotowania pierwszego z przywoływanych przez niektórych naukowców trzech pików jest najprawdopodobniej spowodowany zastosowaniem innej metody pomiarowej oraz rozpoczęciem pomiaru temperatury dopiero po umieszczeniu masy w formach. Zmiana wytrzymałości geopolimeru w czasie również jest tematem zgłębianym przez innych naukowców. Większość skonfrontowanych z uzyskanymi podczas badań wynikami źródeł potwierdza przyrost wytrzymałości wraz z wiekiem geopolimeru.

4. Badania zasadnicze (wraz z dyskusją)

4.1 Wpływ temperatury dojrzewania oraz czasu dojrzewania na właściwości mechaniczne

Badania przeprowadzono na jednej, wybranej mieszance M/G 50/50 (zawierającej metakaolin i szkło kineskopowe w stosunku masowym 1:1). Pierwsza seria próbek dojrzewała cały czas w temperaturze pokojowej (~20°C), a druga przez pierwsze 24 godziny w komorze klimatycznej, w 40°C, a następnie w temperaturze pokojowej. Próbki dojrzewające w temperaturze pokojowej były rozformowywane w dniu badania, czyli kolejno po 1, 3, 5, 7, 14 i 28 dniach od zaformowania. Próbki dojrzewające w komorze klimatycznej rozformowano po 24 godzinach, po wyjęciu z komory. W przypadku wszystkich próbek zaobserwowano wzrost wytrzymałości na zginanie i na ściskanie w czasie. W przypadku próbek dojrzewających w komorze, wytrzymałość po 1 dniu dojrzewania była wysoka i stanowiła 80% maksymalnej wytrzymałości na zginanie i 78% maksymalnej wytrzymałości na ściskanie (w przypadku próbek dojrzewających w 20°C było to kolejno 22% i 13%). Wytrzymałość na zginanie próbek dojrzewających w 20°C w każdym dniu badania była niższa od wytrzymałości próbek dojrzewających w 40°C. W przypadku wytrzymałości na ściskanie, po 14 dniach, próbki dojrzewające w 20°C uzyskały wyższe wyniki.

Na podstawie otrzymanych wyników, podjęto decyzję o kontynuowaniu badania wyłącznie na próbkach dojrzewających przez cały czas w temperaturze pokojowej. Na decyzję wpłynęły zbliżone wyniki wytrzymałości na zginanie oraz wyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do próbek dojrzewających w 40°C. Ponadto dojrzewanie w temperaturze pokojowej jest bardziej korzystne z powodów aplikacyjnych, ekonomicznych i ekologicznych.

Wiele wyników badań prowadzonych przez innych naukowców potwierdza zarówno wyższą wytrzymałość geopolimeru dojrzewającego w wysokich temperaturach podczas pierwszych dni dojrzewania jak i zanik tej przewagi w czasie w stosunku do geopolimeru dojrzewającego w temperaturze pokojowej. Część badań, włączając wyniki badań prowadzonych w ramach doktoratu,

odnotowuje, że długoterminowa wytrzymałość geopolimeru dojrzewającego w temperaturze pokojowej przewyższa wytrzymałość geopolimeru dojrzewającego podwyższonych temperaturach.

4.2 Wpływ stężenia wodorotlenku sodu na właściwości mechaniczne

Badanie przeprowadzono na próbkach wykonanych z mieszanki M/G 50/50, dojrzewających przez cały czas w temperaturze pokojowej. Podczas testu, porównano 7-dniową wytrzymałość na zginanie oraz na ściskanie próbek aktywowanych szkłem wodnym oraz wodorotlenkiem sodu o różnych stężeniach: 6, 8, 10, i 12 mol/L. Badanie wykazało monotoniczny wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku sodu oraz wzrost wytrzymałości na zginanie wraz z przyrostem stężenia między 6 mol/L, a 10 mol/L. Gęstość geopolimeru wykazała tendencję do niewielkiego wzrostu wraz ze wzrostem stężenia aktywatora.

Na podstawie badania stwierdzono, że spośród sprawdzonych wariantów, optymalne stężenie aktywatora wynosi 10 mol/L. Próbki zawierające aktywator o tym stężeniu uzyskały najwyższe wyniki wytrzymałości na zginanie oraz wysoką wytrzymałość na ściskanie. Dodatkowo, stosowanie wyższych stężeń jest związane z wyższym kosztem oraz jest większym obciążeniem dla środowiska.

Wyniki otrzymane w pracy są zbieżne z wieloma innymi źródłami potwierdzającymi przyrost wytrzymałości wraz ze wzrostem stężenia aktywatora. Podobnie jak w pracy doktorskiej, raportowany przyrost wytrzymałości nie jest liniowy, a najwyższe stężenie aktywatora nie jest w większości przypadków podawane jako optymalne. Naukowcy odnotowali również wzrost masy geopolimeru oraz obniżoną urabialność mieszanek aktywowanych wodorotlenkiem sodu o wysokim stężeniu.

4.3 Wpływ wielkości ziaren szkła kineoskopowego na właściwości mechaniczne

Podczas badania sprawdzono wytrzymałość próbek geopolimerowych, zawierających szkło kineoskopowe o trzech rozmiarach ziaren: < 0,5 mm; < 4 mm; 0,5 mm – 4 mm. Badanie nie wykazało istotnego wpływu wielkości ziaren kruszywa na wytrzymałość materiału. Gęstość geopolimeru wzrastała nieznacznie wraz ze wzrostem wielkości ziaren szkła.

Biorąc pod uwagę brak istotnego wpływu na wytrzymałość oraz niewielki wpływ na gęstość geopolimeru, uznano, że stosowanie ziaren o wszystkich frakcjach, ale mniejszych niż 4 mm (< 4 mm) jest optymalne ze względu na najmniejszy potrzebny nakład pracy do przygotowania materiału.

Liczba znalezionych przez Autorkę źródeł opisujących wpływ wielkości ziaren szkła na wytrzymałość geopolimeru jest niewielka. Większość cytowanych badań opisuje brak bezpośredniej i jasnej zależności pomiędzy wielkością ziaren szkła, a wytrzymałością geopolimeru lub betonu.

4.4 Zmiany właściwości mechanicznych w czasie

Podczas badania sprawdzono zmiany wytrzymałości geopolimeru wraz z upływem czasu. Geopolimer został zbadany po 1, 3, 5, 7, 14, 28, 56 i 112 dniach od zaformowania. Próbki były rozformowywane tuż przed badaniem, ale nie później niż po 28 dniach. Analiza wyników wykazała wzrost wytrzymałości na zginanie i na ściskanie w czasie. Jedyną wartością odbiegającą tendencją od reszty wyników to wytrzymałość na ściskanie uzyskana po 112 dniach, która o była 1,6% niższa od wytrzymałości uzyskanej po 56 dniach. Nie zauważono monotonicznej zależności pomiędzy stosunkiem wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie (f_x/f_c) w czasie. Dla większości badanych serii, wskaźnik ten oscylował pomiędzy wartościami 0,07, a 0,09. Zależność pomiędzy wytrzymałością na ściskanie i na zginanie pokrywa się w 99% z obliczeniową wartością, proponowaną przez amerykańską normę do konstrukcji betonowych ACI 318-19.

Tak jak wzmiankowano w poprzedniej części, opisującej zmianę wytrzymałości geopolimeru w czasie, badania innych naukowców dowodzą przyrostu wytrzymałości wraz z wiekiem geopolimeru. Podobnie jak w doktoracie, w badaniach innych naukowców, przyrost wytrzymałości po 28 dniu dojrzewania jest stosunkowo niewielki i w większości badań nie przekracza 10%.

5. Badania uzupełniające (wraz z dyskusją)

5.1 Porowatość geopolimeru

Badanie przeprowadzono w oparciu o zanurzeniową metodę Archimedes, na próbkach zrobionych na bazie mieszanki M/G 50/50, dojrzewających ponad 56 dni w temperaturze pokojowej i rozformowanych po 28 dniach. Zmierzona porowatość całkowita wyniosła średnio 13,7%, natomiast średnia zmierzona gęstość to 1,80 g/cm³.

Porowatość zmierzona w trakcie badań była niższa niż porowatość raportowana przez większość innych naukowców, co może stanowić zaletę, ze względu na potencjalnie niższą podatność na spadki wytrzymałości. Z kolei odnośnie gęstości, w literaturze znajdują się zarówno badania przedstawiające niższą, wyższą jak i równą wartość gęstości zbadanej w ramach doktoratu.

5.2 Właściwości fizykochemiczne

Głównym celem badania było wyznaczenie właściwości fizykochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem odczynu pH, oraz wymywalności wybranych pierwiastków. Badanie zostało przeprowadzone na sypkim szkle kineskopowym, którego używano w roli kruszywa do geopolimeru oraz na geopolimerowych próbkach na bazie mieszanki M/G 50/50, dojrzewających ponad 28 dni w temperaturze pokojowej. Badanie oznaczenia pierwiastków przeprowadzono za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Badanie wykazało znaczne obniżenie zawartości żelaza, cynku oraz ołowiu w wyciągu wodnym z próbki geopolimerowej w porównaniu do wyciągu wodnego z niestabilizowanego szkła kineskopowego. Stężenie wybranych pierwiastków: Fe, Cu, Ni, Cr, Co, Zn, Cd i Pb w wyciągu wodnym z geopolimeru spełniało warunki zapisane w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej. Jedynym oznaczonym wskaźnikiem niespełniającym norm był odczyn pH (11,0), który przekraczał maksymalną wartość (9,0). Uzyskane wyniki pokazują, że badany geopolimer z dodatkiem szkła kineskopowego z dużym prawdopodobieństwem jest bezpieczny dla środowiska.

W literaturze naukowej znajduje się wiele badań świadczących o możliwości skutecznego zamknięcia metali ciężkich wewnątrz struktury geopolimerowej. Wiele źródeł pokazuje również ograniczenie stężenia metali ciężkich w wyciągu wodnym z geopolimeru zawierającym szkło kineskopowe w porównaniu do wyciągu z niestabilizowanego szkła, co jest zgodne z wynikami przedstawionymi w doktoracie.

6. Podsumowanie i wnioski

Główny cel pracy stanowiła ocena, czy odpadowe szkło kineskopowe może być zastosowane w roli kruszywa w geopolimerze bazującym na metakaolinie, oraz, czy powstały geopolimer może być rozpatrywany jako potencjalny materiał budowlany. Dodatkowym celem pracy było określenie wybranych właściwości geopolimeru na bazie metakaolinu z dodatkiem szkła kineskopowego oraz zbadanie wpływu wybranych czynników na właściwości mechaniczne. W świetle zidentyfikowanych przez Autorkę braków w literaturze naukowej w tematyce geopolimerów zawierających szkło kineskopowe, wykonano szerokie badania laboratoryjne.

Na podstawie wykonanych badań wysnuto następujące wnioski:

- Zawartość szkła kineskopowego nie wpływa w znaczący sposób na właściwości mechaniczne. Należy jednak zaznaczyć, że maksymalna zastosowana w trakcie prac zawartość szkła wyniosła 75%, a jedynie mieszanka zawierająca metakaolin i szkło w stosunku masowym 1:1 została poddana rozszerzonej analizie. Wzrost zawartości szkła kineskopowego obniża urabialność mieszanki.
- Podwyższona temperatura dojrzewania (w trakcie badań stosowano temperatury wynoszące 40°C i 60°C) zapewnia wysoką wczesną wytrzymałość i możliwość szybkiego rozformowania. W dłuższej perspektywie czasowej, wytrzymałość geopolimeru dojrzewającego w temperaturze pokojowej przerosła wytrzymałość geopolimeru dojrzewającego w podwyższonych temperaturach.

- Wytrzymałość geopolimeru spada, a urabialność mieszanki wzrasta wraz ze spadkiem stężenia aktywatora. W badaniu użyto aktywatorów o stężeniach w przedziale 6-12 mol/L.
- Zbadany geopolimer wykazał podobne właściwości mechaniczne, niezależnie od zmiany wielkości ziaren szkła kineskopowego. Maksymalny użyty podczas badań rozmiar ziaren wynosił 4 mm.
- Temperatura wewnątrz geopolimeru rośnie wraz ze wzrostem zawartości metakaolinu. Badaniu poddano mieszanki zawierające 25% i 50% metakaolinu.
- Ilość metali ciężkich (ołowiu, kadmu oraz chromu) zawartych w wyciągu wodnym z geopolimeru została znacznie zredukowana w porównaniu do wyciągu wodnego z nieustabilizowanego szkła kineskopowego i spełniła maksymalne graniczne wartości.

Wnioski wyciągnięte na podstawie wstępnych hipotez:

1. Przeprowadzone badania wykazały, że szkło kineskopowe może być użyte w roli kruszywa w geopolimerze na bazie metakaolinu bez dodatkowych specjalnych przygotowań. Według badania wyciągu wodnego, zawartość metali ciężkich w geopolimerze zawierającym szkło kineskopowe nie stanowi zagrożenia dla środowiska.
2. Badany geopolimer może osiągać wytrzymałość na zginanie w przedziale 5-6 MPa oraz wytrzymałość na ściskanie 50-60 MPa (długotrwała wytrzymałość może osiągać ponad 70 MPa). Przeciętna gęstość geopolimeru po rozformowaniu wynosi 2100 kg/m^3 i spada z czasem do około 1850 kg/m^3 . Wymienione właściwości są wystarczające, aby móc rozważać opisany geopolimer w roli materiału budowlanego. Wytrzymałość na zginanie i na ściskanie badanego geopolimeru jest porównywalna z dobrą jakością betonem. Materiał jest relatywnie kruchy, co powinno zostać uwzględnione podczas projektowania konstrukcji z jego użyciem.
3. Niezależnie od wysokości temperatury dojrzewania, geopolimer osiągnął stosunkowo dobrą wytrzymałość zarówno na zginanie jak i na ściskanie. Geopolimer dojrzewający w temperaturze pokojowej wymaga dłuższego przechowywania w formie. Według obserwacji, rozformowanie geopolimeru dojrzewającego w temperaturze pokojowej po 7 dniach jest wystarczające dla uniknięcia skurczu prowadzącego do zarysowań.
4. Badanie wykonane na wyciągu wodnym z geopolimeru wykazało, że zawartość wybranych metali ciężkich spełnia podane wymagania. Co więcej, stężenie metali ciężkich w wyciągu wodnym z geopolimeru jest znacznie mniejsze niż w wyciągu wodnym z nieustabilizowanego szkła kineskopowego, co dowodzi skuteczności immobilizacji niebezpiecznego odpadu w geopolimerze.

7. Kierunki dalszych badań

Badania przedstawione w doktoracie stanowią znaczący wkład w zagadnienie zastosowania geopolimeru na bazie metakaolinu z dodatkiem szkła kineskopowego w roli materiału budowlanego. Badania te nie są jednak wystarczające do wprowadzenia nowego materiału na rynek. W przyszłości, autorka planuje rozszerzenie wykonanych badań, między innymi o: określenie trwałości materiału i zmian wytrzymałości na przestrzeni lat, wpływ wilgotności oraz zamrażania i rozmrażania na wytrzymałość. Ponadto planowane są badania nad reologią materiału, określenie wpływu materiału na organizmy żywe i na zbrojenie oraz przeprowadzenie badań na większych elementach. Następnym planowanym krokiem jest określenie zachowania mechanicznego w złożonym stanie naprężenia oraz wyznaczenie powierzchni granicznej materiału, które umożliwią stworzenie odpowiedniego modelu materiałowego. Konieczne jest również przeprowadzenie badań nad wpływem materiału na ludzkie zdrowie oraz na środowisko, biorąc szczególnie pod uwagę zawartość metali ciężkich.