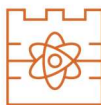




**Politechnika
Krakowska**
Jubileusz 80-lecia



**Wydział Inżynierii
Materiałowej i Fizyki**



**Szkoła
Doktorska**

POLITECHNIKA KRAKOWSKA

im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki

Szkoła Doktorska Politechniki Krakowskiej

Rozprawa doktorska

Synteza i właściwości spienionych materiałów
geopolimerowych wytworzonych z wykorzystaniem
ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego

Mgr inż. Beata Figiela

Promotor:

Dr hab. inż. Kinga Korniejenko, prof. PK

Kraków, 2025



Składam serdeczne podziękowania Promotorce niniejszej rozprawy doktorskiej

dr hab. inż. Kindze Korniejenko, prof. PK

za nieocenione wsparcie, opiekę mentorską oraz zaangażowanie na każdym etapie realizacji pracy doktorskiej i rozwoju naukowego.

Dziękuję wszystkim osobom z którymi współpracowałam badawczo i naukowo na różnych etapach realizacji niniejszej rozprawy. Szczególnie dziękuję zespołowi badawczemu projektu LIDER X, w tym dr inż. Katarzynie Mróz za pomoc w przeprowadzeniu testów ognioodporności.

Z całego serca dziękuję moim Rodzicom, Rodzeństwu i Bliskim za każdy gest wsparcia i wiarę w moje możliwości.



Niniejsza rozprawa doktorska powstała w ramach realizacji projektu pn. „Pianki geopolimerowe o niskim współczynniku przewodzenia ciepła produkowane na bazie odpadów przemysłowych jako innowacyjny materiał dla gospodarki o obiegu zamkniętym”, finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju LIDER X.

Numer grantu:

LIDER/31/0168/L-10/18/NCBR/2019

Kierownik projektu: dr hab. inż. Kinga Korniejenko, prof. PK

LIDER

NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju



Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń użytych w rozprawie doktorskiej	6
Wstęp.....	8
1. Stan wiedzy i wyzwania badawcze w obszarze geopolimerów na bazie przemysłowych materiałów odpadowych	10
1.1. <i>Materiały aktywowane alkalicznie.....</i>	10
1.2. <i>Rozwój koncepcji materiałów geopolimerowych.....</i>	12
1.3. <i>Mechanizm alkalicznej aktywacji materiałów glinokrzemianowych</i>	14
1.4. <i>Surowce wykorzystywane w alkalicznej aktywacji</i>	17
1.5. <i>Spienione materiały geopolimerowe.....</i>	20
1.6. <i>Właściwości spienionych materiałów geopolimerowych.....</i>	23
1.7. <i>Wnioski z przeglądu literatury.....</i>	26
2. Uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej	29
3. Teza, cel i zakres pracy	30
4. Plan badań.....	33
5. Metodyka badawcza	39
5.1. <i>Przygotowanie surowców do syntezy materiałów geopolimerowych</i>	39
5.2. <i>Proces wytwarzania geopolimerów z materiałów ubocznych przemysłu wydobywczego</i>	45
5.3. <i>Proces spieniania geopolimerów na bazie materiałów odpadowych przemysłu wydobywczego</i>	46
5.4. <i>Wytwarzanie spienionego panelu geopolimerowego z wykorzystaniem surowca odpadowego z KWK Wieczorek</i>	48
6. Charakterystyka surowców	62
7. Analiza wyników badań	80
7.1. <i>Charakterystyka materiałów geopolimerowych wytworzonych z ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego</i>	80



7.2.	<i>Wpływ środków porotwórczych na właściwości pianek geopolimerowych</i>	91
7.3.	<i>Właściwości spienionych materiałów geopolimerowych wzmacnianych dodatkami naturalnymi.</i>	99
7.4.	<i>Wpływ wysokich temperatur na wytrzymałość mechaniczną i zmiany strukturalne spienionych materiałów geopolimerowych</i>	107
7.5.	<i>Ocena odporności ogniowej spienionego panelu geopolimerowego.....</i>	120
8.	Uproszczona analiza cyklu życia geopolimerowej płyty termoizolacyjnej.....	130
8.1.	<i>Wybór parametrów środowiskowych</i>	130
8.2.	<i>Wybór metod gromadzenia i oceny danych oraz strategia zbierania danych....</i>	131
8.3.	<i>Analiza zbioru wejść i wyjść</i>	132
8.4.	<i>Ocena wpływu cyklu życia – przyporządkowanie danych wpływom</i>	137
8.5.	<i>Charakteryzacja poszczególnych klas</i>	140
8.6.	<i>Interpretacja</i>	141
8.6.1.	<i>Określenie elementów o dużym zagrożeniu.....</i>	141
8.6.2.	<i>Normalizacja wyników.....</i>	142
8.6.3.	<i>Ustalenie sposobu minimalizacji zagrożeń</i>	143
8.6.4.	<i>Ocena priorytetów możliwych poprawek i ich wykonalności</i>	143
9.	Dyskusja wyników badań.....	145
10.	Wnioski końcowe	153
	Streszczenie.....	159
	Summary.....	160
	Spis rysunków	161
	Spis tabel.....	166
	Literatura	168
	Wykaz dorobku naukowego.....	191



Wykaz skrótów i oznaczeń użytych w rozprawie doktorskiej

AAM – materiały aktywowane alkalicznie;

A – pole powierzchni próbki, m^2 ;

b – szerokość przekroju próbki, mm;

C – stężenie molowe, mol/dm^3 ;

C-A-S-H – żel wapniowo – aluminiowo – krzemianowy;

D 10 – średnica wyznaczająca 10% objętości cząstek proszku w badanej próbce;

D 50 – średnica wyznaczająca 50% objętości cząstek proszku w badanej próbce;

D 90 – średnica wyznaczająca 90% objętości cząstek proszku w badanej próbce;

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa;

E – szczelność ogniowa;

EDS – spektroskopia dyspersji energii (ang. *energy disperssive spectroscopy*);

f_1 – współczynnik ekspozycji zewnętrznej promieniotwórczości;

f_2 – współczynnik ekspozycji wewnętrznej promieniotwórczości;

F_c – maksymalne obciążenie ściskające, N;

F_f – maksymalne obciążenie zginające, N;

f_{cf} – wytrzymałość na zginanie, MPa;

f_{cm} – średnia wytrzymałość na ściskanie, MPa;

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera;

GGBS – żużel wielkopiecowy;

GOZ – gospodarka obiegu zamkniętego;

h – wysokość przekroju próbki, mm;

I – izolacyjność ogniowa;

KWK – kopalnia węgla kamiennego;

l – odległość między podporami, mm;

LCA – analiza cyklu życia;

l/s – stosunek cieczy do ciała stałego (liquid/solid);

M – masa molowa substancji, g/mol;

m_1 – masa pustego piknometru, g;

m_2 – masa piknometru z próbką, g;

N-A-S-H – żel sodowo – aluminiowo – krzemianowy;

n – liczba moli substancji;

P – porowatość, %;



QMS – kwadropulowa spektrometria masowa;

RWO – węgiel organiczny;

R – nośność ogniowa;

S_K – stężenie promieniotwórcze izotopu potasu K-40, Bq/kg;

S_{Ra} – stężenie promieniotwórcze izotopu radu Ra-226, Bq/kg;

S_{Th} – stężenie promieniotwórcze izotopu toru Th-228, Bq/kg;

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *scanning electron microscope*);

TDS – substancje rozpuszczone;

TG – termograwimetria;

V – objętość próbki, dm^3 ;

V_2 – objętość piknometru, m^3 ;

XRD – dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-Ray Diffraction*);

XRF – fluorescencyjna spektrometria rentgenowska.

Oznaczenia pochodzące z alfabetu greckiego

θ – kąt dyfrakcji;

λ – współczynnik przewodności cieplnej, W/mK;

ρ_p – gęstość pozorna, kg/m^3 ;

ρ_o – gęstość piknometryczna, kg/m^3 .

Oznaczenia materiałów wykorzystanych w geopolimeryzacji/ wytworzonych próbek

Al – proszek aluminium;

Perh – nadtlenek wodoru r-r 35% (perhydrol);

Sika – organiczny środek porotwórczy Sika Lightcare;

P6 – polietylen glikol;

Hc – hydroksyetyloceluloza;

S – piasek rzeczny;

NC – nanoceluloza krystaliczna;

KF – włókno konopne;

GP Wujek – geopolimer na bazie surowca odpadowego z kopalni Wujek;

GP Wieczorek – geopolimer na bazie surowca odpadowego z kopalni Wieczorek;

GP Sobieski – geopolimer na bazie surowca odpadowego z kopalni Sobieski;

GP Staszic – geopolimer na bazie surowca odpadowego z kopalni Staszic;

FGPS – spieniony materiał geopolimerowy na bazie odpadu z kopalni Staszic;

FGPW – spieniony materiał geopolimerowy na bazie odpadu z kopalni Wieczorek.



Wstęp

Współczesny trend gospodarki o obiegu zamkniętym w budownictwie i projektowaniu materiałów inżynierskich, poprzez swoje założenia ma na celu wdrażanie innowacyjnych rozwiązań jak między innymi koncepcja upcylingu. Upcycling, to „proces przekształcania odpadów lub niepotrzebnych materiałów w nowe produkty o wyższej wartości użytkowej, technicznej lub estetycznej” [1]. W tym kontekście rośnie zainteresowanie materiałami alternatywnymi opartymi na odpadach czy surowcach wtórnych. Odpady kopalniane powstające przy wydobywaniu węgla kamiennego w Polsce wciąż stanowią istotny ślad środowiskowy. Główny Urząd Statystyczny podaje, że w 2023 roku – 62 miliony ton odpadów zostało wygenerowane przez przemysł górniczy i wydobywczy [2]. Około 48% z tych odpadów zostało przekazane do ponownego odzysku, natomiast 41% znalazło się na składowiskach odpadów, pozostała część (około 10%), została poddana innym formom unieszkodliwiania [2]. Należy zaznaczyć, że rok do roku liczba odpadów składowanych przez przedsiębiorstwa górnicze rośnie. Do roku 2050 Polska stopniowo zobowiązała się wygaszać przemysł wydobywczy węgla kamiennego energetycznego, aby osiągnąć neutralność klimatyczną. Powstałe w tym czasie odpady będą wymagały nowoczesnych technologicznie rozwiązań aplikacyjnych, które pozwolą na ich unieszkodliwienie i zagospodarowanie.

W niniejszej rozprawie uwagę poświęcono przede wszystkim materiałom geopolimerowym powstającym przy wykorzystaniu odpadów wydobywczych, lub ubocznym produktom wydobywania, a więc w dużej mierze bezużytecznym produkcie przemysłu wydobywczego. Istotnym krokiem w przeprowadzonych badaniach było stworzenie spienionego panelu izolacyjnego z geopolimeru, który posiada potencjał aplikacyjny, jako materiał ogniotrwały. Zużywanie odpadów przemysłowych na nowoczesne materiały budowlane prowadzi do ograniczenia składowisk odpadów, a także negatywnych skutków które składowanie za sobą niesie.

Praca składa się z części literaturowej, omawiającej aktualny stan wiedzy głównego tematu. Zawiera ona syntetyczny przegląd zagadnień literaturowych związanych z pojęciem geopolimer, od wprowadzenia koncepcji tego materiału w latach 70 XX wieku, po aktualne trendy w rozwoju materiałów geopolimerowych. Ze względu na stosowane materiały jako prekursory w alkalicznej aktywacji, w niniejszej rozprawie użyto terminologię „geopolimery”, do charakterystyki wytwarzanych materiałów. Kolejne rozdziały zawierają wyjaśnienie i mechanizm przyjętego nazewnictwa. Dodatkowo, w części teoretycznej



skupiono się na aktualnym stanie wiedzy z zakresu wykorzystania ubocznych produktów wydobywania do wytwarzania materiałów geopolimerowych oraz przeanalizowano aktualny stan wiedzy dotyczący geopolimerów spienionych. Przeprowadzony przegląd literaturowy pozwolił na określenie luki badawczej. Kolejną część stanowi krótkie uzasadnienie podjęcia wybranej tematyki oraz sformułowana na podstawie oceny i pierwszych uzyskanych danych teza, wspierana przez określenie celu głównego i celów szczegółowych: naukowych, technologicznych i środowiskowo-społeczno-gospodarczych. Następne rozdziały pracy dotyczą przeprowadzonych badań empirycznych. W oparciu o uzyskiwane wyniki określono: przydatność wytypowanych odpadów wydobywczych do procesu geopolimeryzacji oraz możliwość wprowadzenia środków porotwórczych do prekursora geopolimerowego. Następnie dokonano charakterystyki materiałów pod względem właściwości fizycznych, mechanicznych i termicznych. Dodatkowo przeprowadzono analizę i ocenę zachowania materiałów w warunkach ekstremalnych ekspozycji na temperaturę. Kolejny rozdział to sporządzenie analizy LCA w oparciu o materiały wykorzystanie w eksperymentach. Końcowe rozdziały stanowią ocenę możliwości praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników w przeprowadzonej dyskusji oraz wnioski bazujące na zrealizowanych badaniach i założonych celach szczegółowych.

Wykorzystanie surowców wtórnych, zamiast surowców naturalnych do produkcji materiałów termoizolacyjnych stanowi innowację o znaczącym wpływie środowiskowym oraz przyczyni się do rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym. Ponadto wykorzystanie surowców odpadowych do wytwarzania użytecznych produktów zmniejszy ilość odpadów obecnie składowanych na wysypiskach i przyczyni się do ich rewaloryzacji. Nowością naukową w niniejszej rozprawie doktorskiej jest wykorzystanie strumieni odpadów pochodzących z polskiego przemysłu wydobywczego, jako surowców do produkcji wysokoporowatych materiałów geopolimerowych.



1. Stan wiedzy i wyzwania badawcze w obszarze geopolimerów na bazie przemysłowych materiałów odpadowych

1.1. Materiały aktywowane alkalicznie

Materiały aktywowane alkalicznie (AAM) są określane również w literaturze jako alternatywne spoiwa cementowe. Jest to grupa spoiw nieorganicznych, formowanych w procesie reakcji prekursorów glinokrzemianowych najczęściej z użyciem silnie alkalicznych roztworów wodorotlenków, krzemianów lub węglanów [3]. Przyciągają one uwagę jako przyjazna dla środowiska alternatywa cementu portlandzkiego, o wysokiej trwałości i niższym wskaźniku emisji dwutlenku węgla niż wytwarzanie wspomnianego cementu [4], [5].

Materiały aktywowane alkalicznie najczęściej są klasyfikowane ze względu na rodzaj prekursora [6], [7]:

- materiały niskowapniowe (geopolimery), tworzące usieciowany żel N-A-S-H (sodowo- alumiiniowo-krzemianowy)
- materiały wysokowapniowe – żel C-A-S-H (wapniowo-alumiiniowo-krzemianowy)
- materiały wysokowapniowe – mieszane systemy usieciowania C-A-S-H i N-A-S-H.

Materiały te wykazują szereg korzystnych właściwości tj.:

- wysokie właściwości wytrzymałościowe [8], [9],
- odporność na działanie wysokich temperatur [10], [11],
- odporność na korozję wywołowaną przez siarczany [9],
- odporność na działanie soli [12].

Alternatywne spoiwa bezcementowe są szeroką grupą materiałów, których właściwości można kształtować sposobem wytwarzania, rodzajem zastosowanych materiałów czy dodatkami wprowadzanymi do matrycy, między innymi: włókien, nanocząstek, stabilizatorów, środków spieniających [13], [14], [15]. Wszechstronność właściwości stwarza możliwości zastosowania ich:

- w szeroko pojętym przemyśle konstrukcyjnym i budowlanym,
- jako zaprawy murarskie i tynki ogniotrwałe,
- izolacje termiczne, powłoki przeciwpożarowe,



- izolacje akustyczne,
- jako drukowane elementy 3D prefabrykowane do zastosowań budowlanych,
- w przemyśle marynistycznym,
- w zastosowaniach infrastruktury wojskowej (obronnej).

Materiały aktywowane alkalicznie znane są już od lat 40 XX wieku, kiedy prowadzono badania nad reakcjami pucolanowymi i alkaliczną aktywacją popiołów lotnych, w kontekście cementów fosforanowych i cementów glinokrzemianowych [16], [17]. Prace dotyczyły reakcji między krzemionką i glinem w środowisku zasadowym. W latach 50 XX wieku, rozwijano koncepcję cementów glinokrzemianowych, posiadających podobny skład chemiczny i mechanizm utwardzania jak materiały określone później w literaturze jako „geopolimery”. Sam termin „geopolimer” został wprowadzony do terminologii w latach 70 XX wieku [16].

W obecnym dyskursie naukowym, przyjmuje się najczęściej, że geopolimery tworzą podgrupę materiałów w ramach klasyfikacji AAM [18]. Porównanie koncepcji materiałów aktywowanych alkalicznie i geopolimerów przedstawiono w Tabeli 1.1.

Tabela 1.1 Porównanie koncepcji materiałów aktywowanych alkalicznie i geopolimerów, opracowanie na podstawie [19], [20]

Kryterium	Materiały aktywowane alkalicznie	Geopolimery
Koncepcja	Ujęcie rozszerzone według Provisa	Koncepcja Davidovitsa
Typ żelu	C-A-S-H i/lub N-A-S-H	N-A-S-H
Struktura chemiczna	Często hybrydowa, częściowo krystaliczna	Polisialatowa, sieciowa, amorficzna
Mechanizm wiązania	Rozpuszczanie, polikondensacja	Polikondensacja glinokrzemianów
Surowce	Żużel wielkopiecowy, popiół lotny klasy C	Metakaolin, popiół lotny klasy F
Zawartość Ca	Niska, wysoka > 10%	Niska < 5%



1.2. Rozwój koncepcji materiałów geopolimerowych

Geopolimery będące wynikiem rozpuszczania prekursorów glinokrzemianowych w silnie zasadowym środowisku, zostały wprowadzone jako formalna definicja w literaturze naukowej w latach 70. XX wieku [21]. Pojęcie opracował francuski chemik Joseph Davidovits, który przedstawił mechanizm polikondensacji glinokrzemianów w środowisku zasadowym. Proces ten doprowadził do powstania stabilnych nieorganicznych struktur usieciowanych, przypominających strukturę polimery organiczne, ale opartych na składnikach pochodzenia mineralnego [20].

W wyniku prac badawczych potwierdzono, że powstałe materiały wykazywały wysoką trwałość chemiczną i termiczną, co czyniło je atrakcyjnymi dla zastosowań inżynierskich. Jego zainteresowanie geopolimerami było również związane z aspektem historycznym badań nad technologiami budowlanymi starożytnych cywilizacji. Na tej podstawie sformułował on hipotezę, że techniki podobne do aktywacji alkalicznej mogły być stosowane w przeszłości m.in. przy wznoszeniu piramid w Egipcie [16], [20]. Odkrycie francuskiego naukowca zapoczątkowało intensywny rozwój badań nad materiałami aktywowanymi alkalicznie, które współcześnie zyskują na popularności i stanowią alternatywę dla tradycyjnych spoiw cementowych w technologii materiałów budowlanych. Etapy rozwoju technologii materiałów geopolimerowych:

1) Badania podstawowe: lata 80 – 90 XX wieku:

- zrozumienie mechanizmów reakcji geopolimeryzacji,
- identyfikacja struktur powstających w materiale,
- opracowanie pierwszych receptur geopolimerów na bazie surowców mineralnych (metakaolin) i poprocesowych jak popiół lotny czy żużel wielkopiecowy,
- badania odporności termicznej, odporności na działanie kwasów, stabilności w zmiennych warunkach atmosferycznych [22].

2) Aspekt ochrony środowiska w wytwarzaniu i stosowaniu geopolimerów – po roku 2000

Badania nad światową produkcją materiałów w szeroko pojętym przemyśle cementowym, w tym początki zwrócenia uwagi na emisję CO₂ przez ten przemysł (który wytwarzał 8% globalnej emisji CO₂), sprzyjały zainteresowaniu naukowców w kontekście znalezienia ekologicznej alternatywy dla cementu [23], [24]. Dodatkowo zwrócono uwagę, że do produkcji geopolimerów można wykorzystywać odpady przemysłowe, tj. popiół lotny. Spowodowało to, że geopolimery stały się obiecującym zamiennikiem o przyjaznych

środowisku etapach wytwarzania dla materiałów cementowych. Równocześnie, w tym czasie zaczynały pojawiać się pierwsze wdrożenia tych materiałów do sektora budowlanego i transportowego jak: płyty geopolimerowe, kostka brukowa, elementy drogowe. Naukowcy skupiali się na badaniu ich szczególnych właściwości: immobilizacji pierwiastków i substancji niebezpiecznych [25], [26].

3) Innowacyjne rozwiązania w produkcji geopolimerów i specjalistyczne zastosowania – lata 2014 – obecnie

Badania nad geopolimerami i ich zastosowaniem, w dalszym ciągu uwzględniały kwestie środowiskowe, w szczególności w aspekcie obserwowanych zmian klimatycznych. Dodatkowo istotnymi czynnikami stały się elementy nowoczesności technologii oraz zapotrzebowania rynku na innowacyjne rozwiązania. Szczególną uwagę, w ostatnich latach, w realizowanych pracach dotyczących rozwoju tych materiałów zwraca się na możliwość wykorzystania technologii przyrostowych [27], a także zastosowania tych materiałów w warunkach ekstremalnych wymagań (materiały ogniotrwałe, materiały odporne na korozję do ochrony podwodnej infrastruktury krytycznej czy wraków statków zawierających niebezpieczne dla środowiska morskiego chemikalia) [28], [29], [30].

Należy również podkreślić, że zainteresowanie tematyką geopolimerów stało się popularne zwłaszcza w kontekście alternatywnego zamiennika cementu portlandzkiego. Obecnie ten trend jest cały czas istotny w rozwoju tych materiałów. Szacuje się, że roczna produkcja cementu na świecie przekracza 4 miliardy ton (dane na rok 2023), spośród których głównym producentem są Chiny z produkcją na poziomie połowy światowego wytwórstwa [5]. Przemysł cementowy jest globalnym emitentem dwutlenku węgla w ilości 3,3 miliarda ton CO₂ [4], [31]. Długotrwałe stosowanie cementu doprowadziło do dużego śladu węglowego i problemów środowiskowych [32]. Zgodnie z polityką Unii Europejskiej do 2050 roku, wszystkie kraje członkowskie zobowiązane są do stopniowego wprowadzania działań w kierunku neutralności klimatycznej, a co za tym idzie wielu zmian zarówno w kwestii wytwarzania energii, jak i materiałów [33], [34]. W kontekście zastąpienia cementu portlandzkiego materiałami geopolimerowymi, korzystnym aspektem wykorzystania geopolimerów jest ich przyjazność dla środowiska a przede wszystkim zmniejszona całkowita emisja CO₂ do atmosfery [35]. Szacunkowo, podaje się że emisja CO₂ może być zmniejszona nawet do 65%, w zależności od wielu zmiennych, w tym: położenia geograficznego, produkcji aktywatora, transportu [36], [37].



1.3. Mechanizm alkalicznej aktywacji materiałów glinokrzemianowych

Model kinetyki aktywacji alkalicznej zaproponowany przez Provis i in. [38] dopracowanym przez Jiao i Zheng [39], [40] wyróżnia etapy reakcji: rozpuszczanie, reorientację, żelowanie i sieciowanie skorelowane z przewodnością elektryczną w czasie [19]. Przedstawiają się one następująco:

1. Rozpuszczanie.

Aktywator alkaliczny inicjuje szybką reakcję na aktywnych powierzchniach materiałów glinokrzemianowych, prowadząc do uwolnienia tetraedrów $[\text{AlO}_4]^{5-}$ i $[\text{H}_n\text{SiO}_4]^{4-n}$ (gdzie $n = 0-1,2$ w zależności od pH roztworu). Etap ten charakteryzuje się szybkim spadkiem rezystywności elektrycznej, wynikającej z aktywacji jonów w roztworze, co prowadzi do zwiększenia przewodnictwa elektrycznego.

2. Reorientacja.

Wraz ze wzrostem stężenia $[\text{AlO}_4]^{5-}$ i $[\text{H}_n\text{SiO}_4]^{4-n}$, uwolnione z nich związki ulegają dyfuzji i reorientacji przestrzennej, która zachodzi poprzez interakcję jonów w roztworze reakcyjnym. Proces ten opisywany jest jako etap zarodkowania według Duxona, który zaproponował chemiczny opis etapów formowania geopolimerów [41]. Według naukowca, na ten etap znaczący wpływ mają czynniki kinetyczne i termodynamiczne [42]. Na tym etapie przewodnictwo elektryczne zaczyna stopniowo spadać, co wynika z wolniejszej migracji większych i cięższych jonów w porównaniu do jonów zasadowych bardzo aktywnych w pierwszym etapie.

3. Żelowanie.

W wyniku reakcji polikondensacji pomiędzy jonami $[\text{AlO}_4]^{5-}$ i $[\text{H}_n\text{SiO}_4]^{4-n}$, następującej po wcześniejszej reorientacji i dyfuzji, tworzą się amorficzne struktury typu -Si-O-Al-O-, oraz w pewnych warunkach krystaliczne struktury zeolitowe. Na tym etapie dużą rolę odgrywa ilość wapnia w układzie reagującym, w zależności od ilości tego pierwiastka, produktem żelowania będzie:

- żel sodowo- glinowo- krzemianowy N-A-S-H, dla niskiej zawartości wapnia Ca^{2+} ,
- żel wapniowo- glinowo- krzemianowy C-A-S-H, przy stosunku $\text{Ca}/\text{Si} = 0,4-1,0$.

Usieciowana struktura żelu zmniejsza mobilność jonów w roztworze i prowadzi do zmniejszenia przewodności elektrycznej.



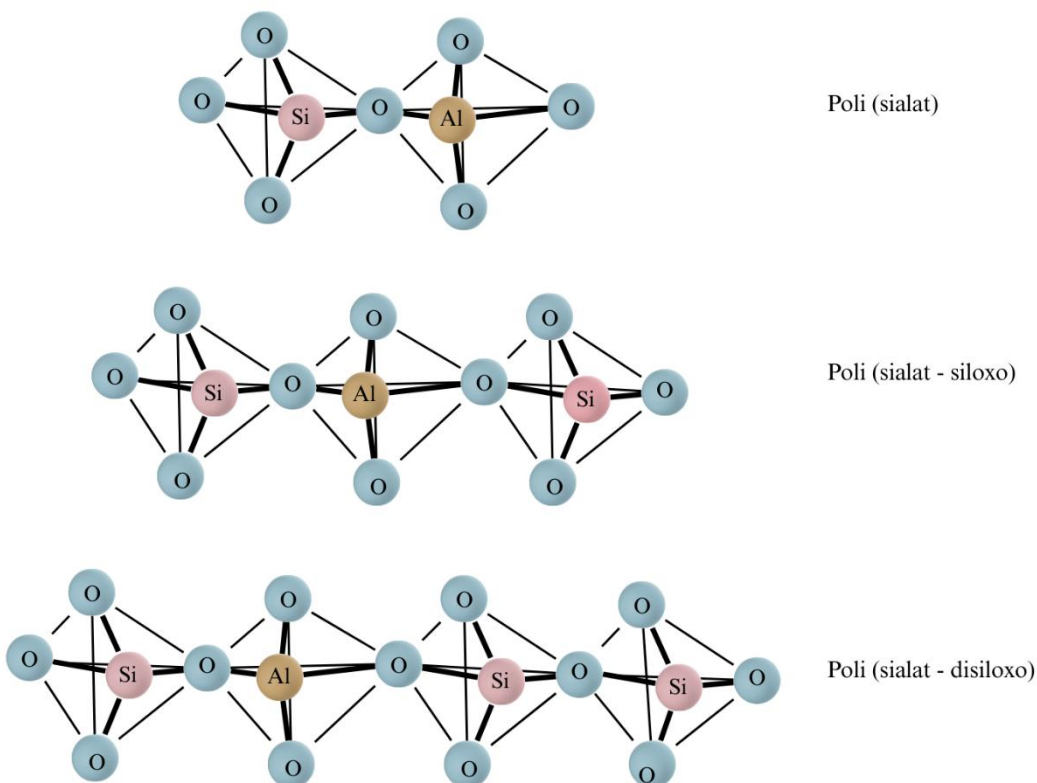
4. Sieciowanie

W końcowym etapie przebiegu geopolimeryzacji następuje intensywne sieciowanie struktur glinokrzemianowych, które prowadzi do utworzenia gęstej, trójwymiarowej matrycy. Pustki w sieci zostają częściowo wypełnione produktami reakcji jak żel amorficzny, co powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej, ale też zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego podczas procesu utwardzania.

Koncepcja Davidovitsa skupia się wokół geopolimerów otrzymywanych z materiałów o niskiej zawartości wapnia, natomiast wysokiej zawartości związków glinokrzemianowych [43]. Aby materiał mógł zostać wykorzystany powinien zawierać dużą ilość reaktywnej (amorficznej) krzemionki i glin, niezbędny do wytworzenia struktury geopolimerowej. Kolejnym kluczowym składnikiem w tym układzie do powstania geopolimeru jest środowisko alkaliczne najczęściej sodowe [8], [44] lub potasowe [45], [46]. Alternatywnie dopuszcza on również tworzenie się geopolimerów w środowisku kwaśnym, w szczególności z zastosowaniem kwasu fosforowego. Najczęściej jednak materiały geopolimerowe tworzą się w wyniku polikondensacji glinokrzemianów w silnie alkalicznym środowisku. Proces ten prowadzi do utworzenia trójwymiarowej sieci przestrzennej, zbudowanej z naprzemiennie połączonych tetraedrycznych wiązań krzemu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i glinu $[\text{AlO}_4]^{5-}$ [47]. Typową cechą tych materiałów jest obecność wiązań poprzez wspólne atomy tlenu, zgodnie z zasadą Loewensteina, według której dwa tetraedry AlO_4^{4-} nie mogą być bezpośrednio połączone przez wspólny atom tlenu, w związku z czym pomiędzy dwoma wiązaniami AlO_4^{4-} zawsze musi znajdować się co najmniej jeden czworoscian SiO_4 [48], [49]. Wynika to z ujemnego ładunku AlO_4^{4-} , który przy nadmiernym zagęszczeniu byłby niestabilny chemicznie i energetycznie niekorzystny [49]. Naprzemienne ułożenie Si i Al przekłada się na właściwości mechaniczne i termiczne czy zdolność wiązania kationów (np. gdy projektowany geopolimer z założenia będzie stosowany jako aplikacja sorpcyjna lub detoksykacyjna). Proces geopolimeryzacji obejmuje formowanie trójwymiarowej amorficznej struktury Si-O-Al (Si), w której sodowo-potasowy poli(sialan/potas/siloxo) Na/K-PSS lub Na/K – (Si-O-Al-O-Si-O-) żel lub półkrystaliczna forma zawiera puste miejsca lub dziury elektronowe, determinujące jego właściwości elektryczne [50]. Materiał geopolimerowy posiada trzy różne elementy strukturalne, w zależności od stosunku molowego Si/Al [51], [52], Rysunek 1.1:

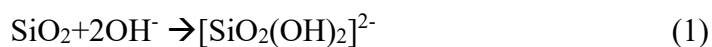
- -Si-O-Al-O- krzemionka okso-glinianowa,
- -Si-O-Al-O-Si-O- krzemionka okso-glinianowa-okso-silokso,

- -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- krzemionka okso-glinianowa-okso-silokso-siliokso.



Rysunek 1.1 Budowa struktur geopolimerowych zależna od stosunku Si/Al [51]

W silnie zasadowym środowisku roztworu wodnego z kationami Na^+ , K^+ , reaktywne glinokrzemiany ulegają rozkładowi (1), (2) [53], a następnie polikondensacji w której jony ortokrzemianowe $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ łączą się ze sobą w narożnikach [54], [55].

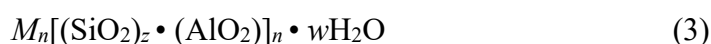


W wyniku tego procesu powstają trójwymiarowe struktury glinokrzemianowe, znane jako żel sodowo – glinowo – krzemianowy N-A-S-H, którego obecność w strukturze materiału, wykryta za pomocą różnych technik identyfikacji (XRD, FTIR, obserwacje mikroskopowe) kategoryzuje materiał jako geopolimer. Ogólny mechanizm geopolimeryzacji, podobnie jak alkalicznej aktywacji przewiduje kilka etapów [55]:



- 1) Rozpuszczanie, dotyczy procesu solubilizacji stałych cząstek w środowisku zasadowym.
- 2) Zarodkowanie, polega na połączeniu monomerów w krótkie łańcuchy (oligomery lub klastry), które są punktem wyjścia do rozrostu i przyłączenia kolejnych monomerów.
- 3) Polimeryzacja, monomery o dużej masie cząsteczkowej łączą się ze sobą uwalniając małe cząsteczki (metanol, wodę) jako produkty uboczne, znane jako polikondensacja.

Ogólny wzór chemiczny geopolimeru przedstawia się następująco (3) [56], [57]:



Gdzie:

M – kation jednowartościowy: Na^+ , K^+

z – stosunek molowy Si/Al – najczęściej 1,0–3,5

n – stopień polikondensacji

$w\text{H}_2\text{O}$ – woda związana strukturalnie i fizycznie

1.4. Surowce wykorzystywane w alkalicznej aktywacji

Surowce wykorzystane do produkcji materiałów aktywowanych alkalicznie to grupa bogata w związki glinokrzemianowe, która może zawierać znaczną ilość wapnia. Taki skład chemiczny stwarza szerokie możliwości zastosowania różnego rodzaju materiałów.

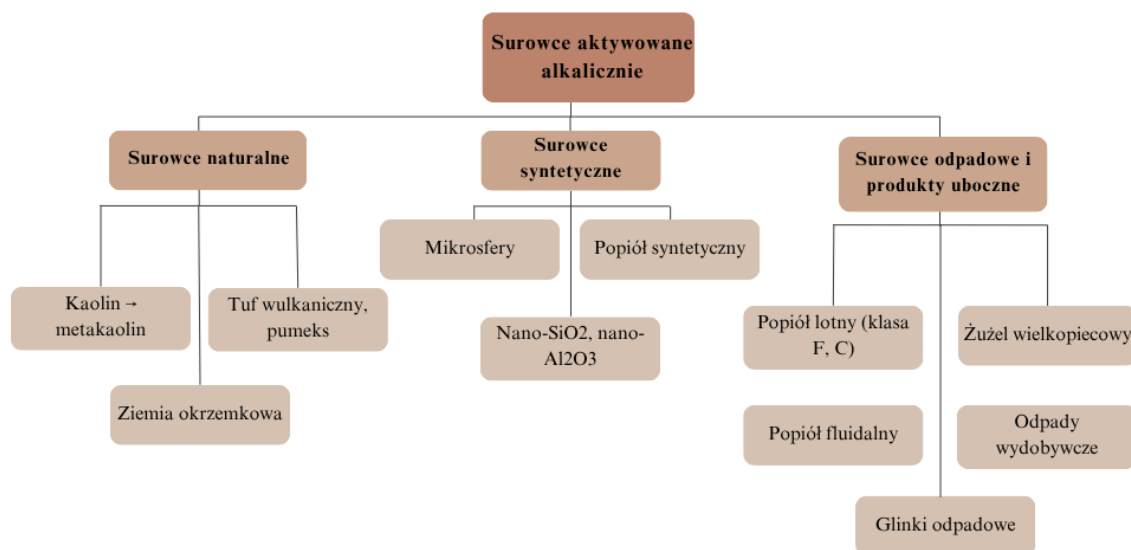
Geopolimeryzacja zachodzi najczęściej w warunkach reakcji silnie alkalicznego środowiska z materiałem bogatym w związki glinokrzemianowe. Z tego punktu widzenia najbardziej odpowiednimi surowcami, w tym procesie, są materiały występujące naturalnie w skorupie ziemi jak: kaolin [58], czy skały piroklastyczne, w tym tuf wulkaniczny. Skały pochodzenia wulkanicznego, w szczególności tufy wulkaniczne powstały przez scementowanie różnych frakcji materiału spoiwem ilastym lub krzemionkowym [59], [60]. Kaolin będący materiałem naturalnym, który wymaga przed wykorzystaniem jako prekursora do geopolimeryzacji, odpowiedniej aktywacji z uwodnionej glinki ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), najczęściej odbywa się to w procesie kalcynacji, w wyniku którego powstaje reaktywna forma amorficzna – metakaolin o wzorze ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [61]. Faza amorficzna jest niezbędna do wytworzenia struktur tetraedrycznych w wyniku reakcji polikondensacji tworzy się żel N-A-S-H [57]. Geopolimery powstające na bazie metakaolinu, posiadają bardzo wysokie właściwości wytrzymałościowe oraz dużą odporność na warunki klimatyczne i agresywne środowiska [62].

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie wykorzystaniem odpadów przemysłowych, takich jak odpady wydobywcze, żużel wielkopiecowy, odpady z przeróbki rud: żelaza, miedzi czy chromitu [63]. Szlam odpadowy powstający w trakcie procesów wiercenia pali iniekcyjnych czy żużel stalowniczy to również materiały, których skład chemiczny skłania do opracowywania materiałów geopolimerowych i AAM w celu zastąpienia surowców naturalnych [64], [65], [66], [67], [68], [69]. Na uwagę zasługuje fakt, że najlepszymi właściwościami materiałowymi odznaczają się komponenty na bazie surowców odpadowych, które posiadają wysoką zawartość bezpostaciowego glinokrzemianu.

Kategorią surowców wykorzystywanych do wytwarzania materiałów aktywowanych alkalicznie, które są reaktywne po zmieszaniu z roztworami zasadowymi są również produkty uboczne i odpadowe z różnych procesów tj.: popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego oraz żużle wielkopiecowe jako poprodukcyjne odpady produkcji surowki żelaza w piecach hutniczych [58], [70]. Stanowią one specyficzny rodzaj surowców, ze względu na swoje pochodzenie. Jako prekursorzy odznaczają się wysoką zawartością reaktywnej krzemionki oraz glinu [71]. Żużel wielkopiecowy oraz niektóre rodzaje popiołu lotnego [72], dodatkowo są bogate w wapń, co skutkuje formowaniem struktury mieszanej C-A-S-H (typowej dla betonów) i N-A-S-H [73].

Zaletami struktury mieszanej dwóch reakcji jest przyspieszenie wiązania i możliwość szybkiego osiągnięcia wczesnej wytrzymałości na ściskanie. Tego typu reakcje posiadają również wady, które ograniczają możliwość ich zastosowania w niektórych typach surowców, ze względu na: zwiększoną rozpuszczalność produktów reakcji, zmniejszone odporność chemiczną, możliwość powstawania wykwitów solnych [74], [75]. Z kolei geopolimery, w których materiałem bazowym jest popiół lotny z niską zawartością wapnia, podlegają syntezie głównie w żel N-A-S-H. Charakteryzują się one wysoką odpornością na agresywne środowisko, w tym na atak korozji siarczanowej, odpornością na wysokie temperatury oraz niską przewodnością cieplną [12], [76]. Jednym z badanych w ostatnich latach prekursorów do zastosowania na materiały geopolimerowe jest popiół z łusek ryżowych [77]. Ze względu na pochodzenie (spalanie łuski ryżowej w temperaturze 500–700 °C) popiół ten jest bogaty w amorficzną krzemionkę >85%, natomiast ubogi w aluminium, dlatego zastosowanie go wymaga dodatkowych procesów domieszkowania glinu z innych źródeł [78], [79], [80].

Ogólny podział surowców podlegających alkalicznej aktywacji prezentuje Rysunek 1.2.



Rysunek 1.2 Rodzaje surowców aktywowanych alkalicznie ze względu na pochodzenie [57]

Rozwijające się zainteresowanie geopolimerami oraz możliwości jakie niosą ze sobą te materiały, w tym w kwestii szerokiego spektrum doboru surowców z których mogą być wytwarzane, daje możliwość wykorzystania w ich produkcji alternatywnych źródeł glinokrzemianów, zwłaszcza wśród materiałów które w dużej części trafiają na składowiska górnicze [81], [82], [83]. Wykorzystanie odpadów wydobywczych znajduje zastosowanie w niewielkim stopniu, najczęściej do produkcji kruszyw oraz rekultywacji terenów zdegradowanych. Podejmowane są również próby powtórnej eksploatacji materiału powydobywczego i użycia go, po skomplikowanych operacjach rozdzielania na poszczególne frakcje, jako składnik mieszanin energetycznych do procesów spalania [84].

Skład chemiczny ubocznych produktów wydobywania węgla sprzyja zastosowaniu tych materiałów jako produkty bazowe w geopolimerach. Głównymi składnikami odpadów towarzyszących wydobywaniu węgla są illit, kwarc i kaolinit, które zawierają dużą ilość tlenu krzemu i tlenu aluminium [85]. W celu poprawy reaktywności do wykorzystania jako zamiennika cementu, potrzebna jest odpowiednia aktywacja ze względu na względnie stabilną strukturę chemiczną [86], [87]. Metody aktywacji tj.: termiczna, mechaniczna z użyciem mikrofal elektromagnetycznych oraz inne są szczegółowo badane pod kątem interakcji skały płonnej [88], [89]. Ze względów logistycznych stosuje się tylko jeden z tych procesów do aktywacji materiału najczęściej jest to– mielenie (drobne cząstki wykazują wyższą reaktywność) lub aktywacja termiczna w procesie kalcynacji [90]. Badania koncentrują się na wpływie rodzaju aktywacji skały płonnej na mikrostrukturę, właściwości

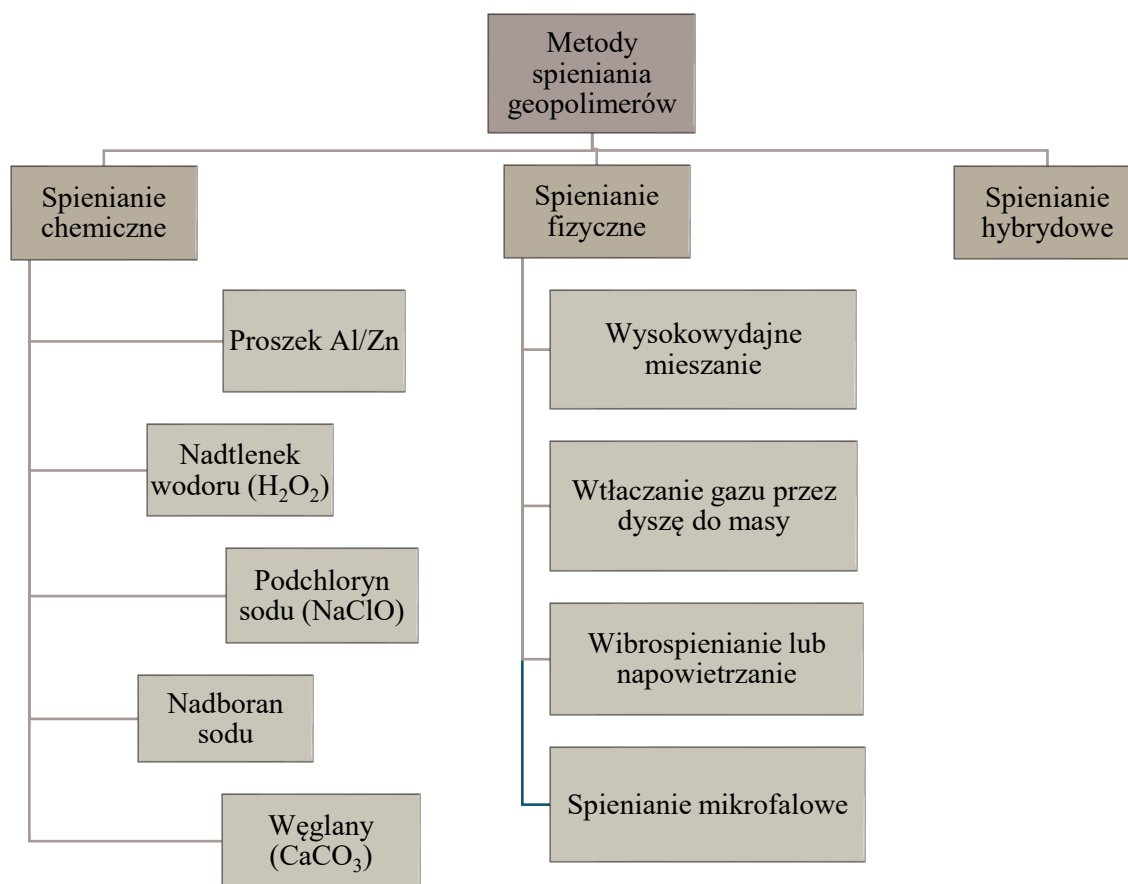


fizyko mechaniczne, skład chemiczny geopolimerów otrzymywanych w wyniku połączenia prekursorów z roztworami zasadowymi [91]. Temperatura aktywacji surowca jest jednym z głównych czynników wpływających na późniejszy proces geopolimeryzacji oraz właściwości mechaniczne i mikrostrukturalne produktu końcowego, [92]. W literaturze zwraca się uwagę na odpowiedni dobór temperatury aktywacji w zależności od rodzaju materiału glinokrzemianowego w tym metakaolinu i odpadów górniczych. Wskazuje się, że najkorzystniejsza temperatura aktywacji termicznej skały płonnej wynosi od 700 °C do 800 °C, w której minerały ilaste ulegają dehydroksylacji i przekształceniu w reaktywną fazę metakaolinu [93], [94]. Struktura ta sprzyja inicjacji procesu geopolimeryzacji i koreluje z uzyskiwaną wytrzymałością na ściskanie. Przekroczenie temperatury granicznej (powyżej 900 °C) skutkuje niepożądanymi przemianami fazowymi, degradacją fazy amorficznej i obniżeniem właściwości mechanicznych [95].

1.5. Spienione materiały geopolimerowe

Kolejnym krokiem w rozwoju wyrobów geopolimerowych i ich zastosowań w przemyśle budowlanym, jest wytwarzanie spienionych materiałów, które mogą pełnić funkcję izolacji termicznej [96], [97]. „Pianka geopolimerowa” to spieniony, lekki materiał na bazie glinokrzemianów, dla którego charakterystyczna jest wysoka porowatość otwarta i zamknięta. Tego typu materiały uzyskuje się przy zastosowaniu metod chemicznych, mechanicznych lub innych [98], [99]. W celu wytworzenia porów, do mieszaniny prekursora z roztworem alkalicznym wprowadza się środki spieniające najczęściej: proszek aluminium [100], [101], nadtlenek wodoru [102], proszek cynkowy [103]. Środki te reagują z zasadowym roztworem, powodując wydzielanie się gazów np. (H₂, O₂) [100], [103]. W skutek tej reakcji w masie geopolimerowej powstają pustki, które są utrwalane w dalszym etapie żelowania i utwardzania.

Metody spieniania można podzielić na trzy główne grupy: chemiczne, fizyczne oraz hybrydowe, Rysunek 1.3.



Rysunek 1.3 Podział metod spieniania ze względu na środki porotwórcze [103]

- 1) Spienianie chemiczne polega na użyciu substancji, które reagują z aktywatorem alkalicznym uwalniając gaz – H_2 , O_2 , CO_2 [104]. Powszechnie stosowane rodzaje środków pianotwórczych używanych w spienianiu chemicznych są zaprezentowane w Tabeli 1.2.

Tabela 1.2 Rodzaje chemicznych środków porotwórczych [104], [105]

Rodzaj środka porotwórczego	Co się wydziela	Reakcja
Proszek Al/Zn	H_2	Metal + NaOH
Nadtlenek wodoru H_2O_2	O_2	Rozkład H_2O_2
Podchloryn sodu (NaClO)	Cl_2/O_2	Utlenianie
Nadboran sodu	O_2	Rozkład nadtlenkowy



Najpopularniejsze metody spieniania to wykorzystanie proszku aluminium oraz nadtlenu wodoru H_2O_2 . Reakcja spieniania proszkiem aluminium z zasadą sodową przebiega według reakcji (4) [105].



- Aluminium reaguje z wodnym roztworem NaOH uwalniając wodór,
- Powstały gaz H_2 tworzy porowatą strukturę wewnątrz osnowy geopolimerowej,
- Powolne uwalnianie gazu pozwala uzyskać większe, bardziej kontrolowane pory.

Z kolei reakcja spieniania z wykorzystaniem nadtlenu wodoru przedstawia się równaniem (5) [105]:



- Nadtlenek wodoru ulega rozkładowi katalitycznemu pod wpływem działania zasady lub ciepła, wytwarzając tlen,
- Gaz uwięziony w żelu tworzy drobne, równomierne pory.

2) Spienianie fizyczne (mechaniczne) polega na wprowadzaniu gazu poprzez mechaniczne wtłaczanie do mieszanki geopolimerowe [98].

3) Spienianie hybrydowe (chemiczno-fizyczne) to połączenie zarówno reakcji chemicznych jak również wprowadzania gazu i mieszania. W mieszanej metodzie piana wytwarza się, gdy dodawany jest środek powierzchniowo czynny. Podczas spieniania wstępnego piana jest mieszana z tworzącym ją zaczynem. Zastosowanie tej techniki zwiększa objętość piany i poprawia jej stabilność.

Ogólne porównanie stosowanych metod spieniania prezentuje Tabela 1.3.

Tabela 1.3 Charakterystyka porównawcza metod spieniania geopolimerów [106]

Typ metody spieniania	Środek spieniający	Mechanizm	Typ porów
Chemiczna	Al, Zn, H_2O_2 , SiC	Reakcje gazotwórcze	Duże lub średnie



Fizyczna	Powietrze, azot, spienianie mikrofalowe	Napowietrzanie	Równomierne, małe
Hybrydowa	H ₂ O ₂ + mieszanie	Kombinacja reakcji i mieszania	Mieszane

W celu stabilizacji struktury porowatej, stosuje się stabilizatory piany. Jakość środków spieniających wpływa na stabilność uzyskiwanej porowatości, która wpływa na właściwości mechaniczne. Niska gęstość i nierównomierny rozkład porów pogarszają właściwości fizykochemiczne oraz cieplne. Popularne środki stabilizujące to surfaktanty jonowe, które ułatwiają tworzenie się gazu i ich stabilizację w pianie [107]. Środki spieniające wpływają na strukturę i rozkład porów, zmniejszają gęstość materiału, ale mogą również prowadzić do szybkiego odwodnienia a co za tym idzie pęknięć i nierównomiernego rozkładu porów (zróżnicowanych rozmiarów porów). Zauważono, że stosowanie środków spieniających, zwiększających lepkość poprzez stabilizator, prowadzi do zwiększenia lepkości piany, a tym samym poprawienia jej stabilności. Jednym z takich środków jest hydroksyetyloceluloza.

1.6. Właściwości spienionych materiałów geopolimerowych

Włączenie środków porotwórczych do matrycy geopolimerowej, stwarza nowe perspektywy zastosowania tych materiałów w nowoczesnym budownictwie i inżynierii materiałowej. Ze względu na możliwość kontrolowania porowatości struktury, otrzymane materiały charakteryzują się zmniejszoną gęstością, lepszą izolacją termiczną i akustyczną oraz zmniejszonym ciężarem właściwym [104]. Cechy te powodują, że spienione geopolimery są alternatywnym wyborem dla zastosowań takich jak [108], [109]:

- Ognioodporne panele termoizolacyjne, szczególnie w budownictwie energooszczędnym,
- Panele akustyczne, obniżające hałas w przestrzeniach przemysłowych i publicznych,
- Lekkie panele elewacyjne, ułatwiające montaż i zmniejszające obciążenie konstrukcji.

Główne badania nad zastosowaniem spienionych materiałów geopolimerowych prowadzone są pod kątem wykorzystania na ognioodporne izolacje termiczne [110], [111]. Pierwsze zastosowanie materiałów geopolimerowych w budownictwie przypisywane jest na

drugą połowę lat 70-tych. Dotyczyło opracowania ognioodpornego panelu wiórowego, pokrytego warstwą geopolimerową [112]. Konstrukcja zbudowana była z drewnianego rdzenia stanowiącego warstwę nośną oraz dwóch zewnętrznych powłok geopolimerowych, które zapewniały właściwości niepalne i stabilność wysokotemperaturową. Panel został wytworzony w jednoetapowym procesie technologicznym [96].

Spienione geopolimery, charakteryzujące się wysoką całkowitą porowatością, niską gęstością objętościową oraz ograniczonym przewodnictwem cieplnym, stanowią obiecującą klasę materiałów do zastosowań izolacyjnych [103], [104]. Dzięki swojej strukturze porowatej wykazują bardzo dobre właściwości termoizolacyjne przy jednoczesnym zachowaniu ognioodporności i niepalności, wynikających z ich całkowicie nieorganicznego składu mineralnego [113]. Materiały te wykazują również wysoką przepuszczalność, co czyni je odpowiednimi do zastosowań w przegrodach budowlanych wymagających zdolności adsorpcyjnej do oczyszczania wody [114]. Właściwości spienionych geopolimerów wprowadzają również pewne ograniczenia, w szczególności dotyczące wytrzymałości na ściskanie oraz modułu sprężystości. Zależność ta jest istotna z punktu widzenia zastosowań na izolacje termiczne, które wymagają odporności mechanicznej w/podwyższonych temperaturach.

Cheng-Yong i inni [115], ocenili wpływ podwyższonej temperatury na właściwości mechaniczne spienionego geopolimeru otrzymanego z popiołu lotnego. Jako aktywator alkaliczny zastosowano mieszaninę roztworu wodorotlenku sodu z wodnym roztworem krzemianu sodu, natomiast do procesu spieniania wykorzystano nadtlenek wodoru. Próbkę poddano wygrzewaniu w zakresie temperatur 200–800 °C, w celu oceny ich stabilności strukturalnej oraz zmian wytrzymałości mechanicznej [115]. Próbkę referencyjną – w warunkach temperatury otoczenia, wykazała wytrzymałość na ściskanie na poziomie 15 MPa. Wraz ze wzrostem temperatury do 400 °C nastąpił znaczący spadek wytrzymałości do 3 MPa, po czym zaobserwowano jej wzrost do 11 MPa po wygrzewaniu w temperaturze 800 °C [115]. Wahania wytrzymałości mechanicznej wynikały z reorganizacji struktury krzemianowej i rekrystalizacji faz mineralnych, które mają miejsce w wysokich temperaturach. Porowata struktura, która pełni funkcję bufora naprężeń, umożliwia częściowe relaksowanie się naprężeń wewnętrznych i ograniczają propagację mikropęknięć. Analiza faz krystalicznych przeprowadzona za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej wykazała obecność krystalicznych faz wtórnych nefelinu, krystobalitu oraz anortytu. Spienione geopolimery, po wypalaniu w podwyższonych temperaturach, nie uległy rozpadowi oraz ich powierzchnia nie wykazywała śladów łuszczenia i odprysków [115].



W strukturę pianek geopolimerowych na bazie metakaolinu, włączane są również włókna bazaltowe, ze względu na swoją stabilność w wysokich temperaturach i poprawę właściwości mechanicznych materiałów do których są dodawane. Porowatość osiągnięto poprzez użycie pustych w środku mikrosfer. Uzyskane w ten sposób właściwości były połączeniem niskiego współczynnika przewodności cieplnej (0,0681 W/mK), wytrzymałości na ściskanie na poziomie 2,49 MPa, ale zbyt duża zawartość włókien bazaltu prowadziła do aglomeracji i powstawania obszarów kruchych [116]. Wykorzystanie wełny mineralnej do wzmocnienia porowatego geopolimeru wyprodukowanego z kaolinitu, aktywatora alkalicznego i H_2O_2 , prowadzi do uzyskania materiału o przewodności cieplnej 0,083 W/mK, gęstości 0,176 g/cm³ i wytrzymałości na ściskanie 0,88 MPa, natomiast poddanie próbki działaniu temperatury 400 °C, obniża wytrzymałość na ściskanie do 0,66 MPa, współczynnik przewodności cieplnej do 0,057 W/mK [117].

Badania coraz częściej skupiają się na połączeniu materiałów biopochodnych ze spoiwami mineralnymi. Prowadzone eksperymenty dotyczą opracowania kompaktowych bloków biopochodnych (CBB) na bazie paździerzy lnianych i spoiwa aktywowanego alkalicznie, złożonego z granulowanego żużla wielkopiecowego, metakaolinu i wodnego roztworu krzemianu sodu [118]. Bloki charakteryzowały się gęstością 360–520 kg/m³, wytrzymałością na ściskanie 0,5–1,1 MPa, przewodnością cieplną 0,11– 0,13 W/mK. Wzrost udziału paździerzy zwiększał porowatość, co poprawiało właściwości higroskopijne, ale obniżało wytrzymałość i przewodność cieplną. Zastosowanie utwardzania w 60 °C przez 24 h przyspieszało wiązanie i zwiększało wytrzymałość [118].

Stosowanie włókien naturalnych jako zbrojenia w geopolimerach, przynosi korzyści w postaci wzrostu wytrzymałości mechanicznej, nawet 5 krotnie [119], [120]. Pozytywne oddziaływanie na linii matryca-włókno, wykazują: włókna bawełny zastosowane w ilości do 2%, włókna lniane zastosowane w ilości do 4% [119]. Z kolei niektóre z włókien włączanych do matrycy wymagają chemicznej obróbki wstępnej poprawiającej przyczepność do matrycy geopolimerowej [121]. Podobna tendencja wzrostu wytrzymałości mechanicznej obserwowana jest w przypadku spienionych geopolimerów wzmacnianych włóknami. Ocenę wpływu włókien na właściwości pianek geopolimerowych prowadzi się dla współczynnika przewodności cieplnej i gęstości. Dodatek włókien węglowych do spienionych H_2O_2 , geopolimerów na bazie metakaolinu prowadzi do uzyskania gęstości 515-431 kg/m³ i przewodności cieplnej 0,06-0,07 W/mK, dla wytrzymałości na zginanie 1,5-1,9 MPa [122]. Zastosowanie naturalnych włókien konopnych ukazuje silną



przyczepność matrycy do włókna [123]. Dodatek włókien jako wzmocnienia spowalnia inicjację i propagację pęknięć [124].

Porowata struktura geopolimerów może być dobrym adsorbentem w usuwaniu niebezpiecznych pierwiastków i oczyszczaniu ścieków [125]. Jedną z możliwości jest stworzenie spienionego materiału na bazie popiołu lotnego i metakaolinu, spienianych nadtlenkiem wodoru, w celu wyłapywania jonów miedzi ze ścieków. Naukowcy przeprowadzili badania mające na celu porównanie skuteczności usuwania jonów miedzi przez spieniony materiał geopolimerowy i jego niespieniony odpowiednik. Porowaty geopolimer wykazał sześciokrotnie większą skuteczność w przechwytywaniu badanego pierwiastka. Istotną rolę, w przypadku tego zastosowania, pełni powierzchnia właściwa materiału, która dla porowatego geopolimeru była większa [126].

1.7. Wnioski z przeglądu literatury

Dynamiczny rozwój sektorów budownictwa, górnictwa oraz przemysłu przetwórczego stawia nowe wyzwania w zakresie wdrażania rozwiązań technologicznych, które łączą te dziedziny w duchu gospodarki cyrkularnej. Zrównoważony rozwój oraz strategię oparte na modelu obiegu zamkniętego stanowią obecnie kluczowe czynniki determinujące postęp w projektowaniu innowacyjnych materiałów budowlanych, mających na celu ograniczenie negatywnego wpływu budownictwa na środowisko naturalne. Dążenie do zastąpienia konwencjonalnych technologii produkcji cementu portlandzkiego przyjaznymi środowiskowo alternatywami napędza intensywne badania nad nowymi materiałami wiążącymi [127], [128].

Chociaż cement portlandzki nadal dominuje na rynku, jego stosowanie wiąże się z istotnymi problemami środowiskowymi i technicznymi, takimi jak:

- wysokie zużycie surowców nieodnawialnych i energii,
- nadmierna emisja dwutlenku węgla (CO_2),
- ograniczona trwałość w długim okresie użytkowania.

W tym kontekście technologia geopolimeryzacji stanowi jedną z najbardziej obiecujących alternatyw. Proces ten, oparty na aktywacji alkalicznej surowców glinokrzemianowych, pozwala na wykorzystanie szerokiego spektrum materiałów pochodzenia odpadowego, co czyni go szczególnie atrakcyjnym z punktu widzenia gospodarki niskoemisyjnej [129]. Emisja gazów cieplarnianych związana z produkcją

geopolimerów jest istotnie niższa niż w przypadku cementu portlandzkiego – szacuje się, że wytworzenie 1 tony materiału geopolimerowego wiąże się z emisją zaledwie 0,184 tony CO₂ (pochodzącą głównie ze spalania paliw kopalnych), podczas gdy analogiczna ilość cementu portlandzkiego generuje około 1 tony CO₂. Szacunkowe dane wskazują, że produkcja geopolimerów może powodować nawet sześciokrotnie mniejsze emisje dwutlenku węgla niż technologia oparta na cemencie portlandzkim. Niemniej jednak, rzeczywisty bilans środowiskowy zależy od wielu czynników, takich jak lokalna dostępność surowców, rodzaj stosowanych aktywatorów, zużycie energii podczas obróbki oraz specyfika procesu utwardzania. W związku z tym prowadzone są intensywne prace badawcze ukierunkowane na optymalizację emisji, kosztów produkcji oraz parametrów mechanicznych gotowych kompozytów.

Jednym z rozwijających się nurtów są spienione geopolimery – materiały o strukturze silnie porowatej, uzyskiwane poprzez wprowadzenie środków porotwórczych (np. nadtlenu wodoru) podczas etapu formowania [130], [131]. Charakteryzują się one wyjątkowo niską gęstością, ograniczonym przewodnictwem cieplnym oraz odpornością ogniową nawet do 1100 °C, co czyni je dobrym wyborem na ekologiczne materiały termoizolacyjne, ogniotrwałe oraz lekkie komponenty konstrukcyjne [96], [97]. Co istotne, ich struktura porowata nie tylko redukuje masę własną, ale także pozwala na lepsze zarządzanie naprężeniami termicznymi, ograniczając ryzyko spękań i uszkodzeń podczas nagłych zmian temperatury [132].

Spienione geopolimery mogą być wytwarzane z wykorzystaniem różnorodnych surowców wtórnych – w tym: odpadów górniczych, popiołów roślinnych (np. z trzciny cukrowej) czy popiołów lotnych – co dodatkowo zwiększa ich potencjał środowiskowy [133]. Badania wykazują, że odpowiednia modyfikacja składu mieszaniny oraz kontrola procesu spieniania umożliwiają uzyskanie materiałów o zoptymalizowanych właściwościach mechanicznych i cieplnych, spełniających wymagania norm budowlanych [134]. Technologie geopolimerowe, w tym wprowadzanie środków porotwórczych do matrycy, stanowi istotny element rozwoju materiałów przyjaznych środowisku, zwłaszcza w kontekście zastępowania konwencjonalnych surowców (takich jak metakaolin czy popiół lotny), których dostępność i jakość ulegają ograniczeniom. Równolegle z rozwojem technologii istotne jest zapewnienie zrównoważonego łańcucha dostaw – zgodnie z założeniami *Strategicznego Planu Wdrażania Europejskiego Partnerstwa Innowacyjnego w zakresie Surowców*, który promuje dywersyfikację źródeł, recykling oraz efektywne gospodarowanie zasobami w UE [135].



Wdrażanie geopolimerów na skalę przemysłową wymaga także analizy kosztów. Na ekonomikę produkcji wpływają m.in.:

- rodzaj i pochodzenie surowców wtórnych oraz koszty ich transportu,
- cena aktywatorów alkalicznych, która obecnie pozostaje najbardziej niestabilnym czynnikiem rynkowym,
- koszty energii elektrycznej i ciepłej,
- regulacje prawne dotyczące emisji gazów cieplarnianych, recyklingu oraz opłat środowiskowych.

Istotnym aspektem w kwestii wykorzystania odpadów przemysłowych, w tym także wydobywczych jest ich lokalna dostępność, co znacząco ogranicza potrzebę transportu dalekobieżnego. Taka bliskość źródeł surowców wtórnych sprzyja obniżeniu śladu węglowego związanego z logistyką oraz pozwala na lepsze wpisanie się technologii geopolimerowej w założenia zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym [136].

Analiza literaturowa przeglądu dostępnych baz danych: Scopus, Science Direct, Web of Science, pozwoliła na wyodrębnienie kategorii spienionych materiałów geopolimerowych, w których materiałem bazowym są uboczne produkty wydobywania węgla kamiennego, jako zagadnienia, które dotychczas nie było przedmiotem wielu analiz. Wykorzystanie odpadów powydobywczych w stworzeniu i zbadaniu nowych materiałów, o właściwościach ognioodpornych, niskiej przewodności cieplnej, stabilnej strukturze stanowi interesujący przedmiot badań, wpływający realnie na ideę gospodarki obiegu zamkniętego.



2. Uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej

Motywacją do podjęcia prac badawczych ujętych w niniejszej rozprawie doktorskiej jest wykorzystanie strumieni odpadów pochodzących z przemysłu wydobywczego, jako surowców do produkcji pianek geopolimerowych o wysokich właściwościach mechanicznych, o niskiej gęstości i posiadających własności izolacyjne (o niskim przewodnictwie cieplnym). Odpady przemysłowe tj. odpady powydobywcze stanowią istotny problem środowiskowy. Wykorzystanie surowców wtórnych, zamiast surowców naturalnych do produkcji materiałów budowlanych stanowi innowację o znaczącym wpływie środowiskowym oraz przyczynia się do rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym. Ponadto wykorzystanie surowców odpadowych do wytwarzania użytecznych produktów może zmniejszyć ilość odpadów obecnie składowanych na wysypiskach i przyczynić się do ich rewaloryzacji.

Materiały geopolimerowe dotychczas były szeroko badane jako alternatywa dla cementu do zastosowań konstrukcyjnych. Tylko nieliczne prace badawcze pokazują ich potencjał jako materiału termoizolacyjnego. Geopolimery, po procesie spieniania, mogą uzyskiwać wysoce porowatą strukturę, wysoką stabilność termiczną, dodatkowo są niepalne oraz możliwe do wytwarzania przy pomocy technologii efektywnej kosztowo i bezpiecznej (zarówno dla środowiska, jak i dla ludzi). Te wyjątkowe właściwości wskazują, że geopolimery mogą być doskonałą alternatywą dla konwencjonalnych materiałów termoizolacyjnych. W rzeczywistości tradycyjne materiały termoizolacyjne mają poważne ograniczenia techniczne, najczęściej są to materiały łatwopalne, a ich właściwości spadają w wyniku działania temperatury zbliżonej do 80°C, dodatkowo przy kontakcie z ogniem wydzielają one toksyczne gazy powodując zagrożenie dla zdrowia; z kolei nieorganiczne materiały termoizolacyjne stanowią zagrożenie dla ludzi (negatywny wpływ na zdrowie), a ich proces produkcyjny jest złożony i wymaga wysokich temperatur spiekania [137]. Rozwój materiałów termoizolacyjnych o ulepszonych właściwościach ma ogromne znaczenie i umożliwi zwiększenie ich zastosowania oraz zmniejszy zużycie energii w budynkach.



3. Teza, cel i zakres pracy

Analiza źródeł literaturowych oraz danych statystycznych dotyczących wydobywania i składowania odpadów pokopalnianych, pozwoliła na wyodrębnienie następującej tezy rozprawy doktorskiej:

Odpady z procesu wydobywania węgla kamiennego, takie jak skała płonna, mogą być użytecznym materiałem w syntezie spienionych materiałów geopolimerowych o właściwościach porównywalnych lub lepszych niż komercyjne izolacje termiczne np. bloczki z betonu komórkowego. Otrzymane materiały kompozytowe powinny charakteryzować się przewodnością cieplną rzędu 0,1–0,2 W/mK, gęstością objętościową od 500 kg/m³ do 900 kg/m³ oraz ognioodpornością na poziomie REI30. Takie parametry umożliwią zastosowanie otrzymanych materiałów w płytach elewacyjnych o podwyższonych własnościach izolacyjnych dla nowoczesnego budownictwa.

Głównym celem pracy była synteza spienionych materiałów geopolimerowych na bazie produktów ubocznych procesu wydobywania węgla oraz ich charakterystyka pod kątem zastosowania w budownictwie na płyty elewacyjne o podwyższonych własnościach izolacyjnych dla nowoczesnego budownictwa.

Cel ten był realizowany poprzez następujące cele szczegółowe:

Szczegółowe cele naukowe:

- Określenie mechanizmów przemian zachodzących w surowym materiale wydobywczym w wyniku oddziaływania procesów mechanicznych i termicznych w aspekcie przygotowania surowca do procesu geopolimeryzacji (zwiększenia jego reaktywności).
- Analiza mechanizmów reakcji zachodzących podczas syntezy materiałów glinokrzemianorzych z wykorzystaniem surowców odpadowych lub produktów procesów przemysłowych, w tym zmian w mikrostrukturze materiału.
- Dobór odpowiednich proporcji aktywatora w procesie syntezy ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego z uwzględnieniem dodatków porotwórczych pozwalających na otrzymywanie trwałej struktury spienionej w materiale o charakterze amorficzno-krystalicznym.

Szczegółowe cele techniczne/uitytarne:

- Opracowanie metody wytwarzania wysokoporowatych materiałów geopolimerowych o niskiej przewodności cieplnej rzędu 0,1–0,2 W/mK, w oparciu o chemiczne środki porotwórcze.
- Przygotowanie kompozycji materiałowej o ognioodporności i odporności na wysokie temperatury na bazie prekursora z odpadu przemysłowego z założeniem uzyskania ognioodporności na poziomie minimum REI30.

Szczegółowe cele społeczno-środowiskowo-gospodarcze:

- Wkład w gospodarkę o obiegu zamkniętym, w tym redukcję odpadów – wykorzystanie min. 40% wagowo odpadów przemysłowych jako surowca do produkcji spienionych geopolimerów.
- Korzyści społeczno-ekologiczne zapewniane przez produkty, zwłaszcza poprzez stosowanie materiałów, które będą skutkować mniejszym wpływem na środowisko i pozytywny wpływ na środowisko w ocenie LCA

Dla realizacji wymienionych celów niezbędna była analiza wykorzystania produktów ubocznych wydobywania węgla kamiennego, jako surowca do produkcji materiałów geopolimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania w połączeniu ze środkami porotwórczymi. Wykonano charakterystykę surowców pochodzących z czterech kopalni węgla kamiennego: Tauron Wydobycie S. A. Zakład Górniczy Sobieski w Jaworznie, kopalnia węgla kamiennego „Murcki – Staszic”, kopalnia węgla kamiennego Wujek, kopalnia węgla kamiennego Wieczorek.

Zakres prac ujętych w niniejszej rozprawie doktorskiej obejmował:

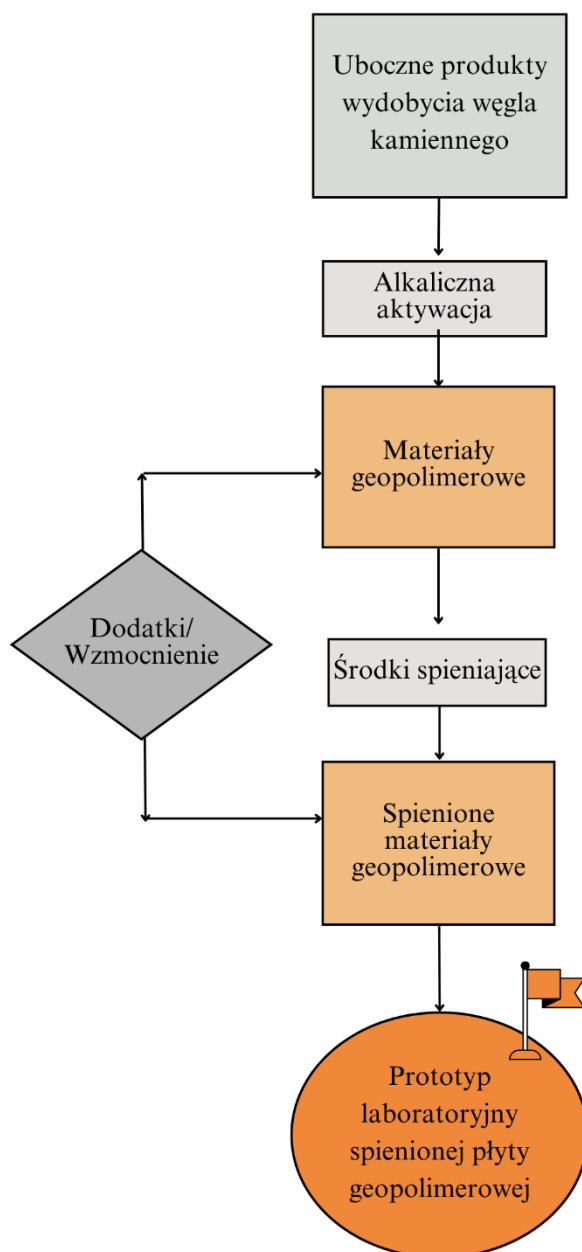
- Wybór czterech surowców wydobywczych spośród dostępnych zasobów do wykorzystania jako prekursorzy w syntezie geopolimerów.
- Przygotowanie materiałów do procesu geopolimeryzacji: odpad występuje w postaci skały o wielkogabarytowych wymiarach, stąd konieczność użycia specjalistycznego sprzętu jak kruszarka, młyn żarnowy, młyn automatyczny aby uzyskać docelową frakcję materiału. Następnie kalcynowanie materiałów, dla aktywacji glinokrzemianów.
- Dobór parametrów syntezy geopolimerów w oparciu o analizę literaturową oraz badania surowców.



- Podstawowe badania fizyko-mechaniczne wytworzonych geopolimerów, na podstawie których wytypowano materiały do dalszego opracowania procesu spieniania.
- Dobór środków spieniających oraz wytworzenie materiałów piankowych z różnymi środkami porotwórczymi.
- Badania pianek geopolimerowych, w szczególności z wykorzystaniem metod:
 - badanie wytrzymałości na ściskanie,
 - badanie wytrzymałości na zginanie,
 - oznaczanie gęstości metodą geometryczną i piknometryczną,
 - rentgenowska analiza fazowa,
 - obserwacje morfologii powierzchni z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego,
 - obserwacje i ocena porowatości z użyciem mikroskopii cyfrowej,
 - badania materiałów w podwyższonych temperaturach.
- Przygotowanie prototypu spienionego panelu geopolimerowego i badania odporności ogniowej.

4. Plan badań

Plan realizacji niniejszych badań ujętych w rozprawie doktorskiej zakładał stopniowy rozwój wykorzystania odpadów pochodzących z wydobywania węgla kamiennego, poprzez wytworzenie materiałów geopolimerowych, aż po wyprodukowanie spienionej płyty geopolimerowej, Rysunek 4.1.

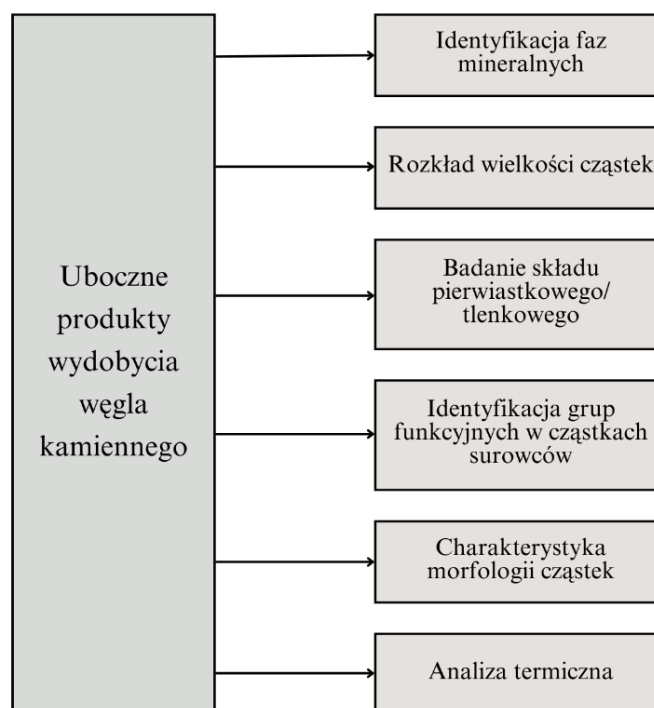


Rysunek 4.1 Schemat rozwoju prac nad spienionymi materiałami geopolimerowymi z wykorzystaniem jako prekursorów ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego

W pierwszym etapie prac uwagę skupiono na analizie czterech surowców pochodzących z kopalni węgla kamiennego. Przyjęto surowiec reprezentacyjny pochodzący z KWK Wieczorek, który poddano analizie zarówno przed procesem kalcynowania, jak i po. Kolejne etapy pracy zakładały przygotowanie wytypowanych strumieni odpadów do wykorzystania w procesie syntezy materiałów geopolimerowych. Przygotowanie surowców polegało na:

- kruszeniu przy użyciu kruszarki szczękowej,
- mieleniu,
- kalcynowaniu materiałów.

Przeprowadzono podstawowe badania sproszkowanych materiałów: składu chemicznego, badań mikrostruktury, obserwacji mikroskopowych, Rysunek 4.2.

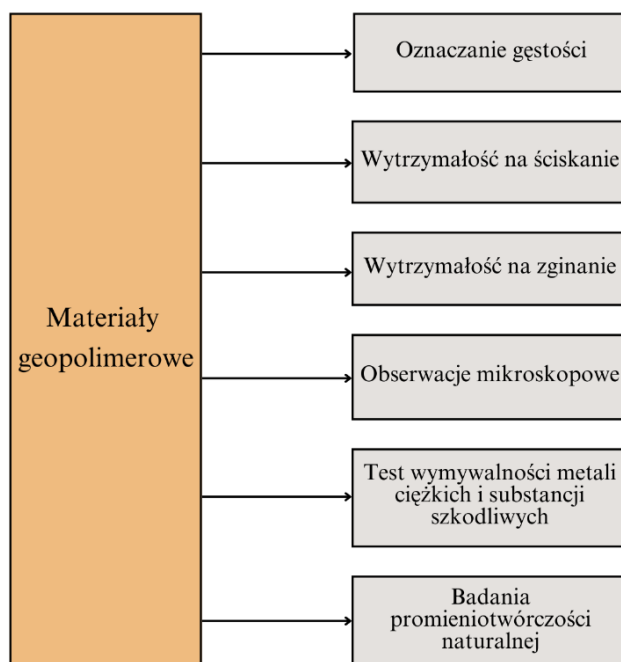


Rysunek 4.2 Badania wykonane na materiałach odpadowych z kopalni węgla kamiennego, charakteryzowanych pod kątem przydatności jako surowców do geopolimeryzacji

Następnie z wybranych surowców wytworzono geopolimery z użyciem roztworu 10 mol/dm^3 zasady sodowej i wodnego roztworu krzemianu sodu o module molowym $MR = 2.5$, pełniącego rolę aktywatora alkalicznego. Po 28 dniach sezonowania próbek geopolimerów sześciennych i prostopadłościennych wykonano badania wytrzymałości mechanicznej oraz badania fizykochemiczne, Rysunek 4.3. Kamieniami miłowymi

w przypadku kwalifikacji materiału do dalszych prac i opracowania procesu spieniania było założenie porównania wytrzymałości mechanicznych do betonu klasy C25/30 według normy PN-EN 206 [138], gdzie:

- Charakterystyczna wytrzymałość na ściskanie wynosi 25 MPa.
- Szacunkowa wytrzymałość na zginanie określana jest jako 10-20% wytrzymałości na ściskanie, a więc około 3,0–4,5 MPa.



Rysunek 4.3 Wykonane badania na materiałach geopolimerowych na bazie odpadowych surowców wydobywczych

Czynniki wejściowe, wyjściowe i zakłócenia projektowania geopolimerów na bazie łupków węglowych zaprezentowano w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Kategoryzacja czynników wejściowych, wyjściowych i zakłóceń w procesie projektowania geopolimeru

Kategoria czynnika wejściowego	Czynniki wejściowe	Geopolimer	Czynniki wyjściowe	Kategoria czynnika wyjściowego
Materiałowy	m ₁		c ₁	Mechaniczny
	m ₂			
	m ₃			
	m ₄			
Aktywator	a ₁		f ₁	Fizykochemiczny
	a ₂		f ₂	
	a ₃		f ₃	
Warunki wytwarzania	w ₁		t ₁	Trwałość i odporność
	w ₂		t ₂	
	w ₃			
Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅
Czynniki zakłócające				

Czynniki wejściowe:

m₁ – Skład mineralny łupka, w tym ilość SiO₂, Al₂O₃, CaO

m₂ – aktywność pozostałego węgla

m₃ – wielkość cząstek po mieleniu

m₄ – temperatura i czas kalcynacji

a₁ – stężenie NaOH

a₂ – skład szkła wodnego (sodowe, potasowe)

a₃ – stosunek molowy szkła wodnego do wodorotlenku sodu

w₁ – czas mieszania

w₂ – stosunek ciecz/ ciało stałe

w₃ – warunki utwardzania

Czynniki wyjściowe:

c₁ – wytrzymałość na ściskanie i zginanie po 28 dniach

f₁ – gęstość objętościowa



f_2 – skład chemiczny geopolimeru

f_3 – wymywalność pierwiastków i substancji niebezpiecznych

t_1 – odporność na warunki atmosferyczne

t_2 – odporność na wysokie temperatury

Czynniki zakłócające:

z_1 – niejednorodność surowca do geopolimeryzacji

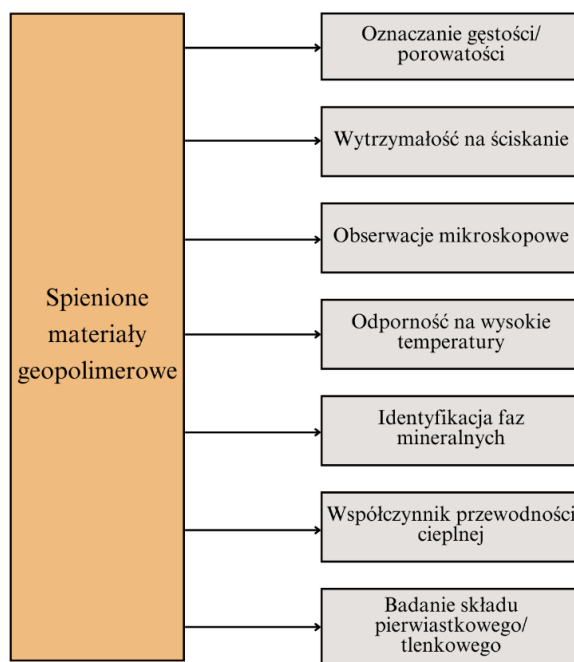
z_2 – pozostałość węgla, zaburza reakcje aktywacji i pogarsza właściwości mechaniczne

z_3 – za niskie/wysokie stężenie molowe roztworu alkalicznego

z_4 – zbyt wysoki moduł szkła wodnego (za dużo SiO_2)

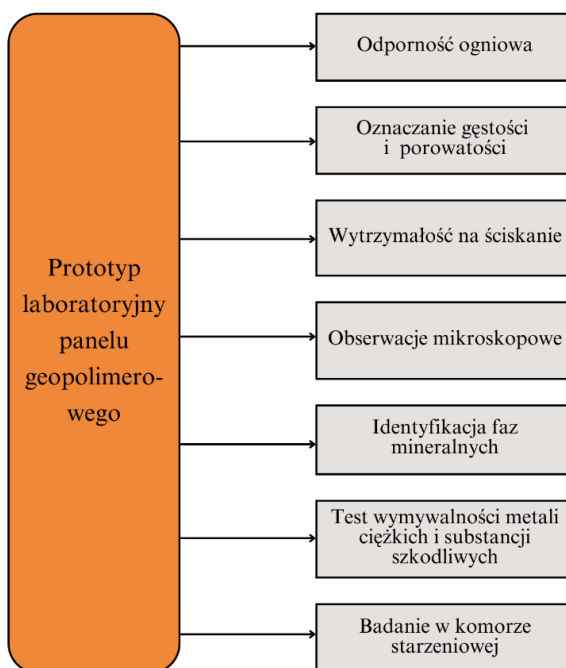
z_5 – efekty termiczne prowadzące do mikropeknięć

Na podstawie przeprowadzonych analiz wyników badań oraz dostępności materiałów, do dalszej pracy eksperymentalnej wybrano odpady kopalniane pochodzące z kopalni Staszic i Wieczorek. W tym etapie uwagę zwrócono na dostępne na rynku środki porotwórcze, wykorzystywane przy produkcji pianobetonu, oraz dodatki które mogą wpływać stabilizacyjnie na budowę wewnętrzną siatki połączeń pustek powstających w spienionym materiale. Jako środki spieniające wykorzystano: proszek aluminium, nadtlenuk wodoru r-r 35%, spienianie metodą mieszaną, organiczne środki pianotwórcze. Wytworzone spienione materiały geopolimerowe poddano badaniom, Rysunek 4.4.



Rysunek 4.4 Badania wykonane na spienionych materiałach geopolimerowych, w których prekursorami do produkcji były uboczne produkty wydobywania węgla kamiennego

Ostatnim etapem prac badawczych było wytworzenie prototypu laboratoryjnego panelu geopolimerowego – płyty izolacyjnej. Płyta przeszła szereg testów, Rysunek 4.5.



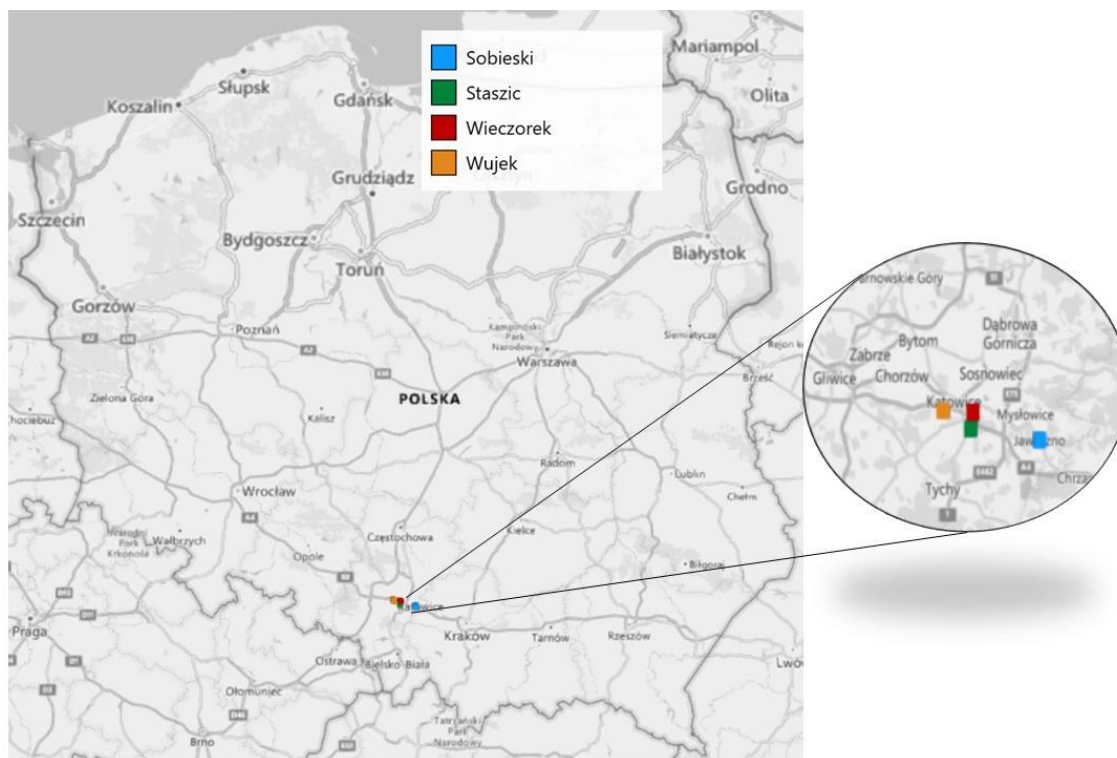
Rysunek 4.5 Badania wykonane na spienionej płycie geopolimerowej, wytworzonej ze skały płonnej pochodzącej z KWK Wieczorek

5. Metodyka badawcza

5.1. Przygotowanie surowców do syntezy materiałów geopolimerowych

Podstawowym zagadnieniem technologicznym w etapie I był dobór i opracowanie materiałów pochodzących z odpadów wydobywczych węgla kamiennego. Celem tego etapu była identyfikacja właściwości fizykochemicznych, które mogłyby stanowić bazę do dalszych prac badawczych: W analizie uwzględniono cztery strumienie materiałów z polskich kopalni węgla kamiennego, Rysunek 5.1:

- 1) Zakład górniczy Sobieski, należący do TAURON Wydobycie S.A., zlokalizowany w Jaworznie, prowadzi eksploatację węgla kamiennego na obszarze górnym o powierzchni – 60 km². Szacowane zasoby wynoszą około 134 mln ton, przy dobowym wydobyciu rzędu 18 000 ton [139],[140].
- 2) Kopalnia węgla kamiennego „Murcki-Staszic”, zlokalizowana w Katowicach, powstała w wyniku połączenia dwóch zakładów: KWK Murcki i KWK Staszic. Szacowane zasoby pozwalają na kontynuację eksploatacji przez około 50 kolejnych lat. Średnie dobowe wydobycie węgla wynosi około 23 000 ton. Węgiel ten cechuje się relatywnie niską jakością ze względu na podwyższoną zawartość siarki i niską zawartość chloru [141], [142].
- 3) Kopalnia węgla kamiennego „Wieczorek II” zlokalizowana w Katowicach, zakończyła wydobycie węgla do końca 2023 roku. Do Spółki Restrukturyzacji Kopalń przekazano ponad 46 km wyrobisk podziemnych, część służy jako pompownia głębinowa do odwadniania sąsiednich kopalń od 2024 roku [143]. Średnie roczne wydobycie węgla kamiennego w latach 2010-2014 wynosiło 1,6 mln ton a 1,7 mln ton, oznacza to że w tym czasie mogło powstać do 3,3 mln ton odpadów wydobywczych, w zależności od złoża i technologii przeróbki [144], [145].
- 4) Kopalnia węgla kamiennego „Wujek” zlokalizowana w Katowicach, obecnie prowadzi działalność w ramach połączenia z KWK Murcki–Staszic, tworząc dwuruchową kopalnię Staszic-Wujek. Kopalnia kontynuować będzie wydobycie do co najmniej 2026 roku, z możliwością przedłużenia do 2030 roku. Obecnie wydobywany węgiel ekologiczny o kaloryczności do 31 000 kJ/kg, zawartości siarki 0,5–0,6% i popiołu do 5% [144].



Rysunek 5.1 Mapa Polski z zaznaczonymi punktami pochodzenia ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego

➤ Przygotowanie surowców: Kruszenie, mielenie, kalcynowanie

Materiały w postaci skał przeszły szereg zabiegów, w tym kruszenie, mielenie i kalcynowanie aby służyć jako prekursor glinokrzemianu do przygotowania matrycy geopolimerowej. Podstawowym zagadnieniem technologicznym w pierwszym etapie przygotowania geopolimerów na bazie ubocznych produktów wydobycia węgla było przygotowanie surowca (kruszenie, przesiewanie, mielenie oraz kalcynacja).

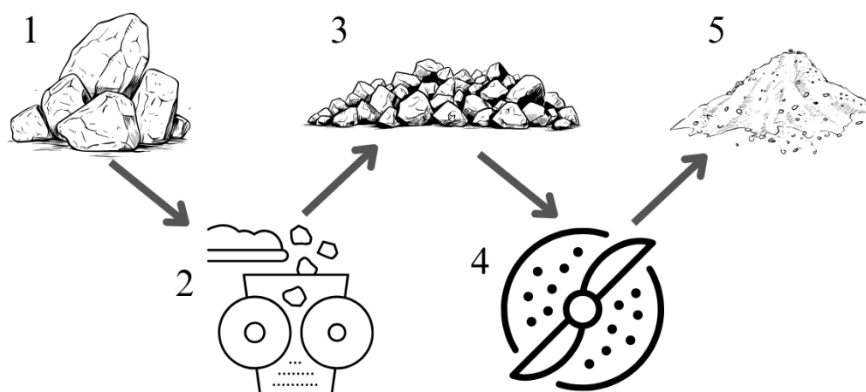
Pierwszym etapem pracy z łupkami węglowymi pochodzącymi z kopalni węgla kamiennego, ze względu na ich duże gabaryty, było ich rozdrobnienie na mniejsze cząstki, poprzez kruszenie. Następnie, pokruszony materiał poddano mieleniu w młynie kołowym. Celem było uzyskanie cząsteczek tych materiałów o wielkości poniżej 200 μm . Na drodze przyjętej procedury przygotowania materiału, uzyskano proszek który zostały wykorzystany do przygotowania próbek o założonej wielkości wyjściowej.

Poniżej scharakteryzowano wymienione procesy przygotowania odpadu kopalnianego, w celu dalszego zagospodarowania w procesie geopolimeryzacji, Rysunek 5.2:

- Kruszenie – proces polegający na rozdrabnianiu materiałów o grubych ziarnach tj. większych niż około 50 mm (gruz, kamień, beton) na mniejsze frakcje pod wpływem siły i właściwej konstrukcji maszyny przeznaczonej do tego celu.

W zależności od konstrukcji materiał może być zgniatany, ścinany lub rozgniatany. Służą temu elementy maszyny takie jak młot, bijak, walce, szczęki [146].

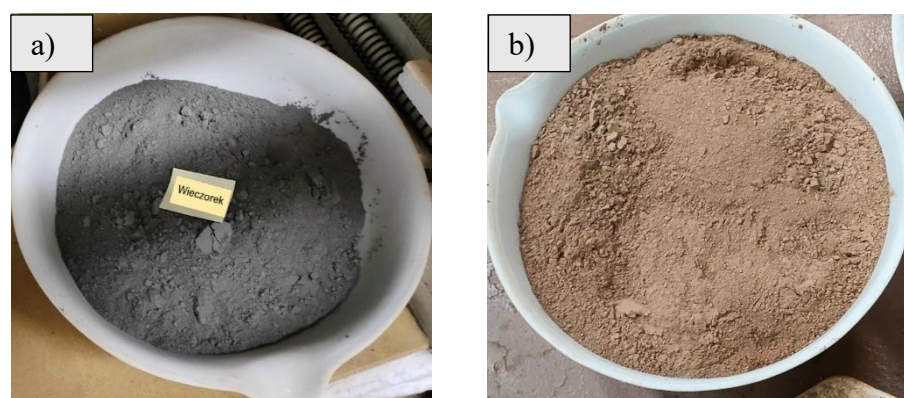
- Przesiewanie – mechanizm separacji materiałów, polegający na przemieszczaniu się przez otwory sita cząstek materiału o mniejszej wielkości niż znormalizowana wielkość oczek w sicie. W wyniku tej operacji otrzymujemy materiał o zróżnicowaniu frakcyjnym [146].
- Mielenie – polega na miażdżeniu materiału w młynach, w których obecne są mielniki. Mogą to być kule, ostrza, pręty, otoczaki. Mielenie dotyczy materiałów o wielkości ziarn poniżej 50 mm. Zarówno kruszenie jak i mielenie są procesami rozdrabniania materiału, czyli pomniejszania rozmiaru ziarn. Rozdrabnianie mechaniczne odbywa się siłami zewnętrznymi [146].



Rysunek 5.2 Schemat opracowania mechanicznego odpadów wydobywczych: 1 – skała płonna, 2 – etap kruszenia, 3 – frakcja po kruszeniu, 4 – etap mielenia, 5 – frakcja końcowa

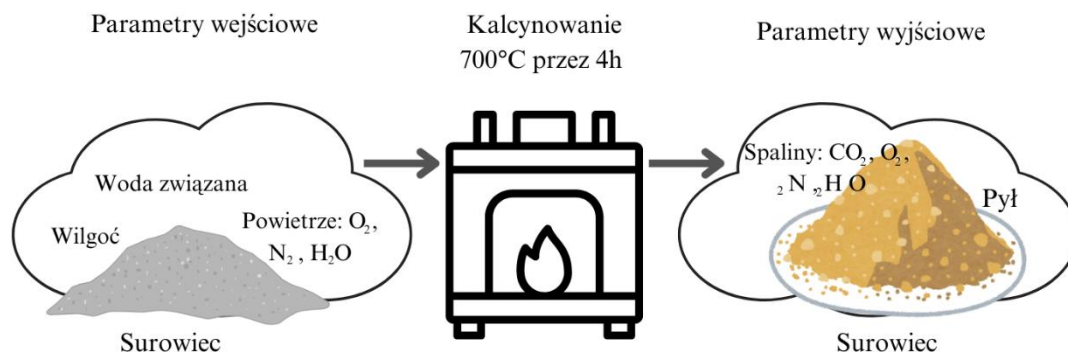
- Kalcynowanie – surowiec wygrzewany jest w piecu laboratoryjnym w wysokich temperaturach określonych na podstawie analizy termicznej materiału, studium literaturowego, która umożliwi kalcynację związków mineralnych, zwiększając reaktywność materiału, prowadząc do reaktywnych prekursorów geopolimeryzacji, zmniejszając również zawartość węgla [147]. Obróbka termiczna materiałów glinokrzemianowych powoduje zmiany ich struktury, wynikające ze wzrostu fazy amorficznej. Wytrzymałość mechaniczna spoiw aktywowanych alkaliem zależy od warunków strukturalnych materiałów glinokrzemianowych, ponieważ materiały naturalne powodują obniżenie parametrów mechanicznych. Badania naukowe

dowodły, że większa wytrzymałość mechaniczna wynika z zastosowania materiałów poddawanych kalcynacji, takich jak kaolin lub powstających jako produkty uboczne procesów wysokotemperaturowych popiołów lotnych, czy żużla wielkopiecowego. Podobnie jak w przypadku reaktywności pucolanowej, reaktywność aktywacji alkaliami zależy od amorficznej zawartości krzemionki i glinu. Reaktywność jest związana ze strukturą materiału i jest wyższa przy wyższej zawartości amorficznej [148]. W przypadku skały płonnej etap kalcynowania prowadzi do zredukowania materii organicznej, usunięcia wody związanej, przemian chemicznych, Rysunek 5.3.



Rysunek 5.3 Fotografia materiału a) przed procesem kalcynowania, b) po procesie kalcynowania

Surowce odpadowe wydobywcze wykorzystane do przygotowania materiałów geopolimerowych, przechodziły etap kalcynowania przez 4 godziny w 700 °C, Rysunek 5.4. Parametry zostały dobrane na podstawie analizy termograwimetrycznej przeprowadzonej dla surowca odpadowego Wieczorek, oraz przyjętych założeń kalcynacji kaolinu, ze względu na podobieństwo chemiczne do badanych surowców [147], [148]. Odpowiednią reaktywną mikrostrukturę uzyskuje się w temperaturze około 750 °C. Powyżej temperatury 900 °C w materiale powstają fazy krystaliczne nie sprzyjające procesom geopolimeryzacji i obniżające właściwości wytrzymałościowe materiału, zwiększając jego kruchość [95].



Rysunek 5.4. Schemat procesu kalcynowania

➤ Przygotowanie roztworu alkalicznego

Geopolimery przygotowano z użyciem promotora alkalicznego oraz czterech sproszkowanych surowców odpadowych pełniących funkcję prekursorów. Procesu aktywacji dokonano 10 mol/dm³ roztworem wodorotlenku sodu NaOH w połączeniu z wodnym roztworem krzemianu sodu Na₂SiO₃•H₂O (w stosunku 1:2), który jest najczęściej stosowanym aktywatorem wodorotlenkowym w syntezie geopolimerów, będąc jednocześnie najtańszym i najszerzej dostępnym z wodorotlenków alkalicznych [149]. Wyboru stężenia 10M NaOH dokonano na podstawie przeglądu literatury [150]. Zastosowanie stężenia 8–10M pozwala uzyskać optymalnie wysoką wytrzymałość mechaniczną bez pojawiania się wykwitów na materiale [90]. Dodatkowo badania przeprowadzane z użyciem różnych aktywatorów alkalicznych, ukazują, że użycie NaOH zwiększa wytrzymałość na ściskanie geopolimerów w porównaniu do wykorzystania KOH i wodnego roztworu krzemianu sodu w podobnej ilości [151].

Przygotowanie aktywatora alkalicznego do wytworzenia materiałów geopolimerowych.

I Obliczenia ilości moli NaOH (6), (7):

$$C = \frac{n}{V} \longrightarrow n = C * V \quad (6)$$

gdzie:

C – stężenie molowe [mol/dm³]

V - objętość [dm³]

n – liczba moli substancji

Dane:

$C = 10 \text{ mol/dm}^3$



$$V = 1 \text{ dm}^3$$

$$n = 10 \text{ mol/dm}^3 * 1 \text{ dm}^3 = 10 \text{ mol} \quad (7)$$

II Obliczenia masy molowej NaOH według wzoru (8):

$$m = n * M \quad (8)$$

gdzie,

m – masa substancji [g]

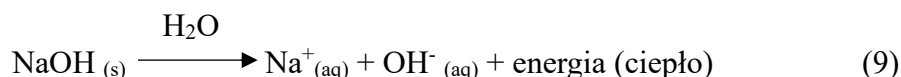
M - masa molowa substancji [g/mol]

n – liczba moli substancji

$$\text{NaOH} = \text{Na} + \text{O} + \text{H} = 22,99 + 16,00 + 1,01 = 40,00 \text{ g/mol}$$

$$m = 10 \text{ mol} * 40,00 \text{ g/mol} = 400,00 \text{ g}$$

Proces rozpuszczania wodorotlenku sodu w wodzie, można opisać następującym równaniem reakcji dysocjacji zasady (9):



III Obliczenia ilości moli Na_2O i SiO_2 w szkłe wodnym sodowym

Moduł molowy (MR) szkła wodnego (10) :

$$\frac{\text{mol SiO}_2}{\text{mol Na}_2\text{O}} = 2,5 \quad (10)$$

Analiza chemiczna wodnego roztworu krzemianu sodu została podana przez dostawcę. Jest to roztwór wodny o stosunku $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,5$, zawartość substancji czystych $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ – nie mniej niż 39 % (w tym $\text{SiO}_2 = 26$ %, $\text{Na}_2\text{O} = 13$ %), pozostałą część stanowi woda $\text{H}_2\text{O} = 61$ %. Gęstość (20°C) g/cm^3 : $1,45 \div 1,48$. Parametry te posłużyły do wyliczenia stosunków molowych Si/Al.

Mechanizm powstawania amorficznego żelu N-A-S-H będącego podstawową strukturą geopolimerową:

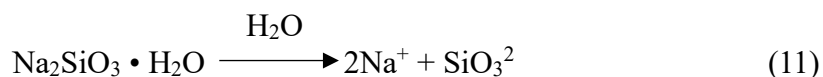
- Rozpuszczanie fazy glinokrzemianowej: SiO_2 i Al_2O_3 pochodzących z odpadu wydobywczego węgla kamiennego, pod wpływem silnie zasadowego środowiska
- Polikondensacja monomerów: $\text{Si}(\text{OH})_4$ i $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ulegają reakcji kondensacji, co prowadzi do powstania trójwymiarowej struktury wiązania Si-O-Al oraz Si-O-Si. Proces zachodzi w roztworze, działającym jako dodatkowe źródło Si.

- Tworzenie amorficznej matrycy geopolimerowej: powstaje trójwymiarowa sieć bez uporządkowania krystalicznego, stabilizowana przez jony Na^+ , które neutralizują ładunki ujemne przy atomach Al w sieci.

1 dm³ zasady sodowej przygotowano według następującej instrukcji:

400 g technicznych płatków wodorotlenku sodu odważono do zlewki laboratoryjnej. Do naczynia wlało wodę wodociągową, uzupełniając wypełnienie zlewki do 1000 ml miarki ciągle mieszając do rozpuszczenia składnika stałego i uzyskania jednorodnego roztworu.

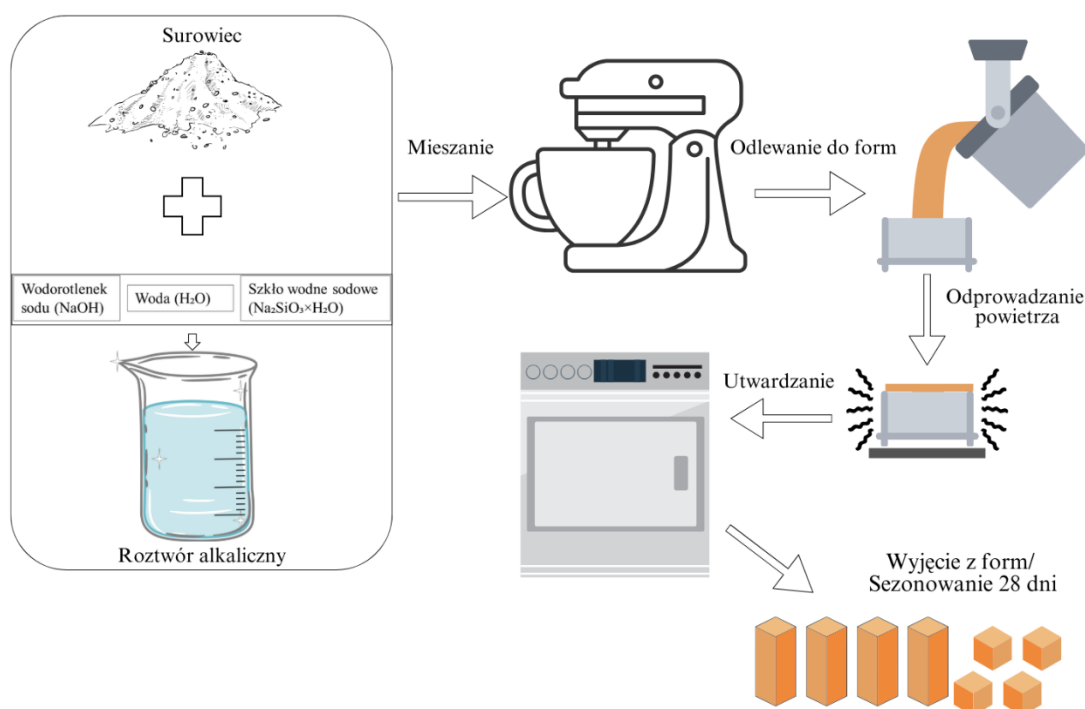
Do rozpuszczonej zasady sodowej o stężeniu 10 mol/dm³ stopniowo dodano wodny roztwór krzemian sodu w stosunku 1:2. Reakcja wodnego roztworu krzemianu sodu w wodzie przedstawia się następująco (11):



Roztwór odstawiono na 24 godziny do wyrównania stężeń składników w całej objętości, w warunkach laboratoryjnych.

5.2. Proces wytwarzania geopolimerów z materiałów ubocznych przemysłu wydobywczego

W misie miksera planetarnego odważono odpowiednią ilość surowca odpadowego, do którego następnie w czasie powolnego mieszania dodawano przygotowany roztwór alkaliczny w stosunku ciecz do ciała stałego – 0,5. Składniki mieszano ze sobą przez 10 minut do uzyskania jednorodnej masy o gęstej, plastycznej konsystencji. Zaprawę odlewano do zestawu form o wymiarach 50 mm x 50 mm x 50 mm oraz 50 mm x 50 mm x 200 mm, które następnie poddano wibracjom na stole wibracyjnym w celu zagęszczenia masy i eliminacji pęcherzyków powietrza. Uformowane betony geopolimerowe utwardzano w suszarce laboratoryjnej przez minimum 12 godzin w temperaturze 75 °C pod ciśnieniem atmosferycznym. Po upływie tego czasu zestawy form zostały wyjęte z suszarki oraz rozformowane. Tak przygotowane próbki sezonowano w warunkach otoczenia przez 28 dni, po których zostały poddane badaniom właściwości mechanicznych, fizycznych i chemicznych. Powyższe kroki przygotowania materiałów geopolimerowych w skali laboratoryjnej przedstawiono na Rysunku 5.5.



Rysunek 5.5. Poglądowy projekt wytwarzania materiałów geopolimerowych w warunkach laboratoryjnych

Tabela 5.1 zawiera zestawienie wytworzonych materiałów geopolimerowych na bazie surowców odpadowych z kopalni węgla kamiennego.

Tabela 5.1 Wytworzone materiały geopolimerowe wraz z zastosowanymi składnikami

Oznaczenie geopolimeru	Masa materiału [g]	Masa roztworu [g] NaOH + Na ₂ SiO ₃ •H ₂ O 1:2
GP Wujek	1000	500
GP Wieczorek	1000	500
GP Sobieski	1000	500
GP Staszic	1000	500

5.3. Proces spieniania geopolimerów na bazie materiałów odpadowych przemysłu wydobywczego

Materiały wykorzystane do wytworzenia pianek geopolimerowych:

- Materiały odpadowe z KWK Wieczorek II i KWK Murcki – Staszic (Polska) – prekursorzy w geopolimeryzacji.
- Techniczne płatki wodorotlenku sodu (PCC ROKITA S. A., Polska) – roztwór alkaliczny.
- Szkło wodne sodowe (ChemiKam Sp. z o. o., Polska) – roztwór alkaliczny.
- Proszek aluminium o czystości 99,7 % (R&G GmbH, Niemcy) – środek porotwórczy.
- Nadtlenek wodoru roztwór o stężeniu 35% (CHEMPUR SA, Polska) – środek porotwórczy.
- Organiczny środek porotwórczy Sika® Lightcrete-400 (Sika Poland Sp. z o. o.).
- Glikol polietylenowy (Sigma-Aldrich, USA) – stabilizator piany.
- Hydroksyetyloceluloza (Glentham Life Sciences Ltd, Wielka Brytania) – stabilizator piany.
- Piasek rzeczny (Świętochłowice, Polska) – stabilizator struktury.
- Nanoceluloza krystaliczna (Nanografi Co. Inc, Turcja) – dodatek naturalny.
- Poprocesowe włókno konopne (Instytut włókien naturalnych i roślin zielarskich, Instytut badawczy w Poznaniu) – dodatek naturalny.

W drodze analizy wyników oraz dostępnych zasobów surowców do kolejnego etapu badań, wytworzenia spienionych geopolimerów wykorzystano surowiec odpadowy z kopalni Staszic i Wieczorek. Procedura produkcji próbek pianek geopolimerowych opierała się na metodyce przygotowania geopolimerów opisanej w punkcie 5.2. Po zmieszaniu ze sobą sproszkowanego materiału kopalnianego i aktywatora alkalicznego, do masy geopolimeru wprowadzano stabilizator a następnie środki spieniające w wariantach:

- A. proszek aluminium o czystości 99,7%,
- B. nadtlenuk wodoru roztwór 35%,
- C. hybrydowa metoda spieniania: proszek aluminium, nadtlenuk wodoru,
- D. organiczny środek pianotwórczy Sika® Lightcrete-400. W przypadku tego produktu, konieczne było wcześniejsze odpowiednie przygotowanie piany według instrukcji dozowania podanej przez producenta. 20 g produktu zmieszano z 1 litrem wody, a następnie mieszano mikserem z końcówką ubijającą, do uzyskania jednorodnej piany. Piana następnie była dodawana do świeżej mieszanki geopolimerowej.



Pierwsze próby przygotowania porowatych geopolimerów z wykorzystaniem skały płonnej miały na celu opracowanie prawidłowej technologii wytwarzania, tj. dobór prawidłowych stosunków składników stałych do ciekłych, dobór środków spieniających i ilości ich dodatku, oraz wymiary form do odlewania spienionej masy. Pierwsze spienione geopolimery, wytworzone zarówno z surowca odpadowego z kopalni Wieczorek jak i Staszic, zostały odlane do form o wymiarach 400 mm × 200 mm × 100 mm. Po procesie utwardzania i sezonowania, z płyt wycięto próbki o wymiarach 50 mm × 50 mm × 200 mm oraz 50 mm × 50 mm × 50 mm. Wyniki pomiarów przeprowadzone na tych materiałach eksperymentalnych również zostały uwzględnione w opracowanych wynikach wytrzymałości na zginanie. Ostateczną technologią wytwarzania spienionych geopolimerów, która została przyjęta jako usystematyzowana procedura w dalszych etapach wytwarzania różnych rodzajów, było odlewanie spienionej masy geopolimerowej do gotowych form o wymiarach materiałów wymaganych do badań. Przygotowaną napowietrzoną zaprawę w różnych wariantach, odlewano do form pryzmatycznych o wymiarach 40 mm × 40 mm × 160 mm, sześciennych o wymiarach 40 mm × 40 mm × 40 mm oraz 200 mm × 200 mm × 30 mm. Kolejno zestawy form umieszczone zostały w suszarce laboratoryjnej na 24 godziny w 75 °C, po rozformowaniu spienione geopolimery były sezonowane przez 28 dni, przed badaniami właściwości mechanicznych, termicznych, fizykochemicznych.

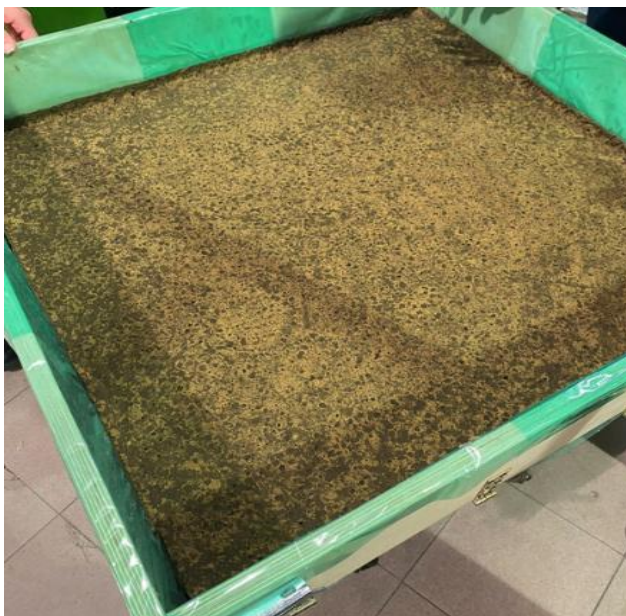
5.4. Wytwarzanie spienionego panelu geopolimerowego z wykorzystaniem surowca odpadowego z KWK Wieczorek

Kolejny etap prac badawczych dotyczących tematu prezentowanego w niniejszej rozprawie, zakładał wytworzenie spienionego prototypu płyty izolacyjnej o wymiarach 750 mm × 750 mm × 100 mm wysokości. Odważone składniki: kalcynowany surowiec wydobywczy z kopalni Wieczorek i piasek połączono z aktywatorem alkalicznym w stosunku ciecz do ciała stałego l/s = 0,56 a następnie mieszano mieszadłem elektrycznym. Po 10 minutach mieszania do zaprawy geopolimerowej dodano stabilizator struktury hydroksyetylocelulozę oraz środki spieniające: proszek aluminium oraz nadtlenek wodoru r-r 35 %. Po połączeniu wszystkich składowych masę odlano do formy, którą umieszczono w suszarce laboratoryjnej nagrzanej do temperatury 75 °C i utwardzano przez około 24 godziny. Dokładne proporcje składników przedstawiono w Tabeli 5.2.

Tabela 5.2 Oznaczenie wytworzonych spienionych geopolimerów z proporcjami zastosowanych składników

Lp.	Oznaczenie próbek	Materiał [g]	Roztwór [g]	Środek porotwórczy [g]			Stabilizator [g]			Dodatki [g]	
		Wieczorek	NaOH Na ₂ SiO ₃ •H ₂ O 1:2.5	Al	Perh	Sika	P6	Hc	S	NC	KF
1	FGPS-Al(1.5)	1000	496	1,5							
2	FGPW-Al(1.5)	1000	496	1,5							
3	FGPS-Perh(34)-P6	1000	496		34		23				
4	FGPW-Perh(34)-P6	1000	496		34		23				
5	FGPS-Perh(34)-Hc	1000	496		34			5			
6	FGPW-Perh(34)-Hc	1000	496		34			5			
7	FGPS-Sika	1000	400			5					
8	FGPW-Sika	1000	400			5		3			
9	FGPW-Al(1.5)*	1000	566	1,5							
10	FGPW-Perh(10)-Hc	1000	566		10			3			
11	FGPW-Perh(7.5)-Hc	1000	566		7,5			3			
12	FGPW-Al(1.5)-Perh(7.5)-Hc	1000	566	1,5	7,5			3			
13	FGPW-Al(3)-Perh(7.5)-Hc	1000	566	3	7,5			3			
14	FGPW-Perh(10)-Nc	1000	566		10					5	
15	FGPW-Perh(7.5)-Hec-KF	1000	566		7.5			3			5
16	FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s	1000	566	1.5	23			2	40		

Fotografię płyty geopolimerowej po wyjęciu z suszarki laboratoryjnej prezentuje Rysunek 5.6



Rysunek 5.6 Spieniona płyta geopolimerowa wytworzona z surowca odpadowego pochodzącego z KWK Wieczorek

➤ Rozkład wielkości cząstek surowców

Rozkład wielkości cząstek materiałów kopalnianych po rozdrabnianiu mechanicznym, przeprowadzono na urządzeniu Anton Paar PSA 1190 LD (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) synchronizowanym z oprogramowaniem Kaliopie, umożliwiającym sterowanie, prowadzenie i analizę pomiarów. Aparatura wykorzystuje technologie dyfrakcji laserowej do analizy wielkości oraz rozkładu ziaren proszków. Wzory dyfrakcyjne generowane wiązką laserową przechodzącą przez proszek, określają dokładną wielkość cząstek. Urządzenie przystosowane jest do dwóch metod pomiarowych: dyspersji ciekłej oraz dyspersji na sucho, w zakresie pomiarowym od $0,04\ \mu\text{m}$ do $2500\ \mu\text{m}$. Dokładność pomiarów wynosi $< 3\%$, powtarzalność 1% . Prezentowane w niniejszej rozprawie wyniki rozkładu wielkości cząstek materiałów uzyskane zostały metodą dyspersji na mokro, są uśrednioną wartością uzyskaną z trzech pomiarów dla jednego rodzaju materiału. Program podaje również wynik dla parametrów:

- D 10 – średnica wyznaczająca 10% objętości cząstek proszku w badanej próbce,
- D 50 – średnica wyznaczająca 50% objętości cząstek proszku w badanej próbce,
- D 90 – średnica wyznaczająca 90% objętości cząstek proszku w badanej próbce.



- Obserwacje materiałów na skaningowym mikroskopie elektronowym z systemem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii

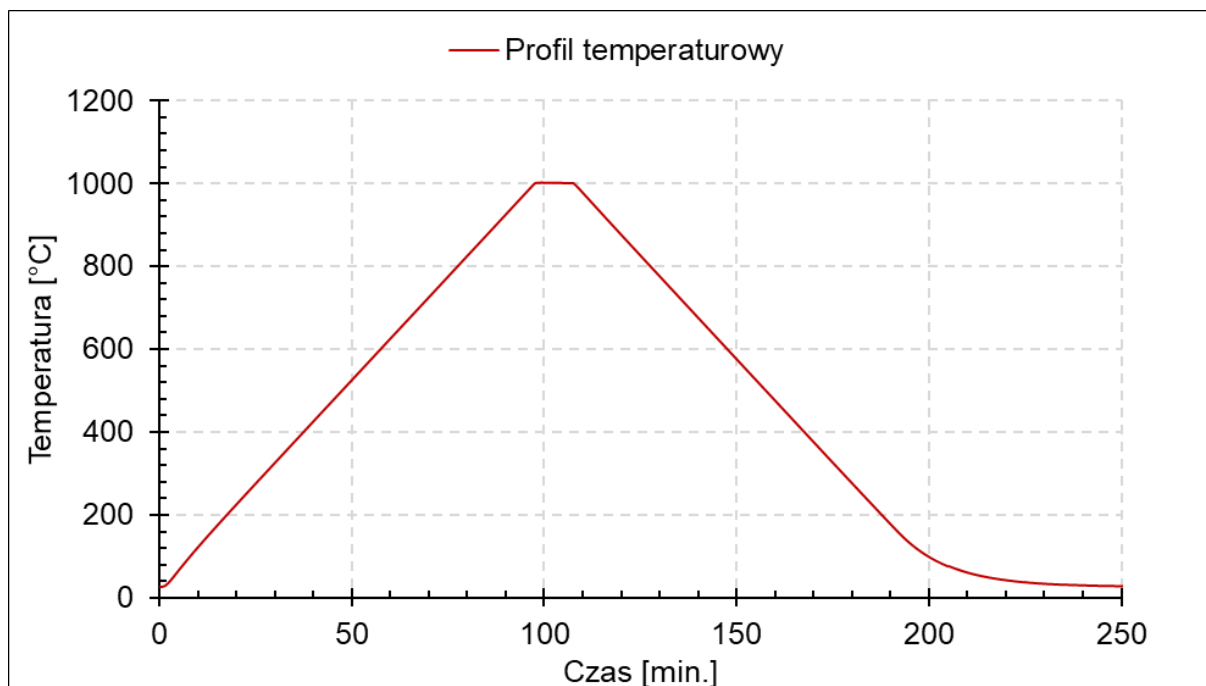
Analizę morfologii cząstek surowców oraz materiałów geopolimerowych wytworzonych w pierwszym etapie badań przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL JSN5510LV (JEOL, Tokio, Japan). Analizę prowadzono przy napięciu przyspieszającym 10 kV oraz 20 kV i różnych powiększeniach.

Obserwacje morfologii powierzchni spienionych materiałów geopolimerowych prowadzone były na skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL JSM IT200 z systemem spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS – Energy dispersive spectroscopy), służącym do pomiaru zawartości składu chemicznego. Fragmenty próbek umieszczono na krążku węglowym przymocowanym do stolika. Przed umieszczeniem w komorze mikroskopu, materiały zostały pokryte złotem w napyłarce próżniowej DII-29030SCTR (JEOL, Tokio, Japan). Rejestrację obrazów prowadzono przy różnych powiększeniach.

Obserwacje mikroskopowe spienionych materiałów geopolimerowych – do oceny rozkładu porowatości oraz włókien prowadzone były na mikroskopie cyfrowym Keyence VHX-7000, który umożliwia obserwacje próbek przy powiększeniach od 20× do 2500×, w pełnej głębi ostrości. Rejestracja obrazu obejmowała także konstruowanie profilu 3D obserwowanego fragmentu materiału.

- Analiza termograwimetryczna ze skaningową kalorymetrią różnicową

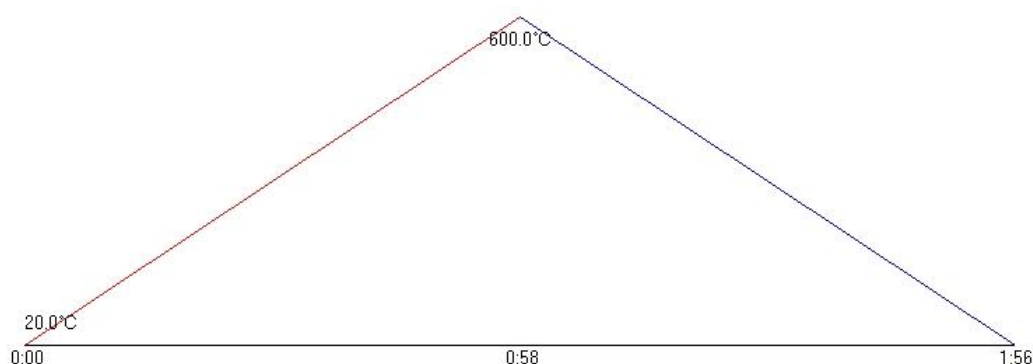
Analiza właściwości termicznych surowego materiału z kopalni Wieczorek, została przeprowadzona na urządzeniu STA 409CD NETZSCH (Netzsch GmbH, Selb, Niemcy), metodą termograwimetrii (TG) sprzężonej z metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz kwadropulową spektrometrią mas (QMS). Pomiar przeprowadzono z szybkością nagrzewania 10 K/min/1000 °C, przystankiem temperaturowym 10-minutowym w temperaturze 1000 °C i szybkością chłodzenia 10 K/min, Rysunek 5.7. Zastosowano atmosferę helu.



Rysunek 5.7 Profil temperaturowy zarejestrowany dla analizy termograwimetrycznej surowca odpadowego KWK Wieczorek

➤ Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Badanie wykonano na kalcynowanym surowcu odpadowym z kopalni Wieczorek oraz spienionym materiale geopolimerowym FGPW-Perh(10)-Hec. Pomiaru dokonano na urządzeniu NETZSCH DSC 3500 DSC35000A-1193-L, w zakresie temperatur 20 °C do 600 °C z szybkością nagrzewania i chłodzenia 10 K/min, Rysunek 5.8. Badanie zostało przeprowadzone w atmosferze azotu.



Rysunek 5.8 Profil temperaturowy zarejestrowany dla badania skaningowej kalorymetrii różnicowej



➤ Identyfikacja faz mineralogicznych XRD

Pomiary składu fazowego surowców kopalnianych oraz materiałów geopolimerowych przeprowadzano na dyfraktometrze rentgenowskim AERIS (Malvern PANalytical B. V., Holandia). Identyfikacja faz odbywała się przez dyfrakcję rentgenowską przy użyciu promieniowania lampy CuK α 1 ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), o kroku pomiarowym $0,003^\circ (2\theta)$, czasem zliczeń 340 s na krok pomiarowy, w zakresie kątowym $10 - 100^\circ (2\theta)$. Analiza jakościowa przeprowadzona została na oprogramowaniu High Score Plus (wersja 4.8, Malvern PANalytical B.V., Holandia) oraz bazy danych krystalograficznych PDF4+ Międzynarodowego Centrum Danych Dyfrakcyjnych (ICDD). Próbki materiałów geopolimerowych przygotowano przez zmielenie ich na drobny proszek, aby zapewnić, że będą one prezentować losowe orientacje dla wiązki promieni rentgenowskich.

➤ Identyfikacja pierwiastków oraz tlenków XRF

Skład chemiczny prekursorów badano na spektrometrze WDXRF Axios mAX (Malvern PANalytical, Holandia), wyposażonego w lampę Rh o mocy 4kW.

➤ Identyfikacja grup funkcyjnych metodą spektroskopii FTIR

Identyfikację grup funkcyjnych oraz związków chemicznych skały płonnej przeprowadzono na podstawie wyników uzyskanych na urządzeniu Spektrometr FTIR Nicolet 6700 (Nicolet, Czechy). Analizę grup chemicznych w geopolimerach wykonano na urządzeniu Nicolet iS5 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). Obydwa urządzenia działają na zasadzie spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Widma rejestrowano w zakresie $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością $4,0 \text{ cm}^{-1}$, w warunkach temperatury pokojowej.

➤ Oznaczanie gęstości materiałów geopolimerowych

Gęstość pozorną wytworzonych materiałów geopolimerowych oznaczano na próbkach sześciennych. W metodzie tej zastosowano suwmiarkę elektroniczną (o dokładności 0,01 mm) i wagę analityczną RADWAG (o dokładności 0,001/0,01 g). Gęstość obliczono jako stosunek masy próbki do jej objętości, według wzoru (12):

$$\rho_p = \frac{m}{V} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (12)$$

Gdzie:

ρ_p - gęstość pozorną $[[\text{kg}/\text{m}^3]]$



m – masa próbki [g]

V_1 – objętość próbki [m^3]

Pomiary gęstości właściwej materiałów spienionych przeprowadzono na piknometrze helowym Pycnomatic ATC (Thermo Fisher Scientific, Stany Zjednoczone Ameryki). Gęstość substancji obliczana jest według wzoru (13):

$$\rho_o = \frac{m_2 - m_1}{V} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (13)$$

Gdzie,

m_1 – masa pustego piknomietru [g]

m_2 – masa piknomietru z próbką [g]

V_2 – objętość piknomietru [m^3]

➤ Porowatość spienionych geopolimerów

Wartości porowatości całkowitej oceniano na podstawie wartości gęstości piknometrycznej i gęstości pozornej, według wzoru (14):

$$P = \left(1 - \left(\frac{\rho_o}{\rho_p} \right) \right) * 100\% [\%] \quad (14)$$

Gdzie,

ρ_p – gęstość pozorna [kg/m^3]

ρ_o – gęstość piknometryczna [kg/m^3]

➤ Porowatość, średni rozmiar i średnią gęstość komórek obliczono na podstawie mikrofotografii struktur geopolimerowych, przy użyciu oprogramowania ImageJ w wersji 1.53t, Tabela 5.3. Średnią gęstość komórek obliczono na podstawie zależności (15):

$$N = \left[\frac{nM^2}{A} \right]^{3/2} \quad (15)$$

Gdzie:

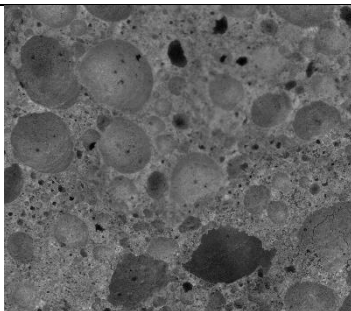
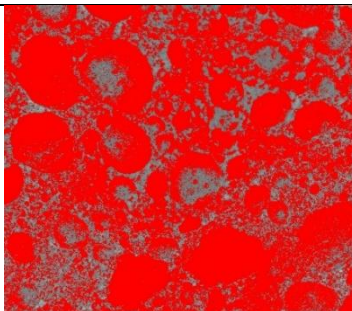
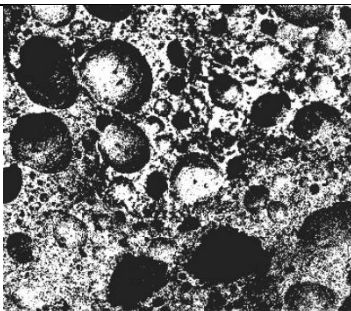
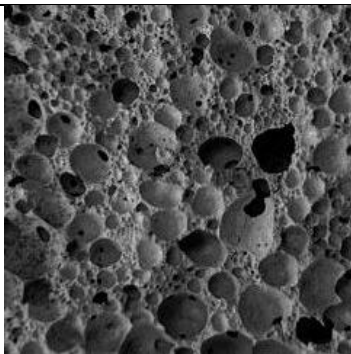
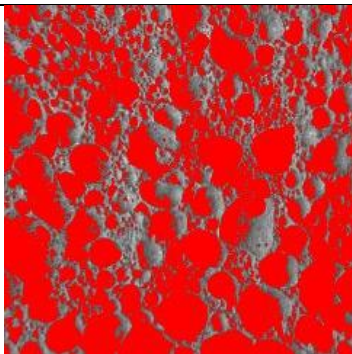
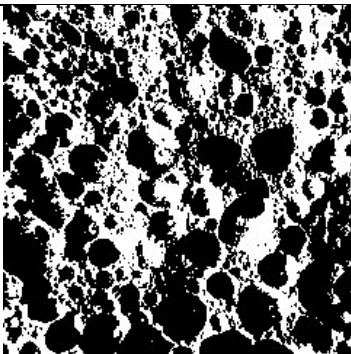
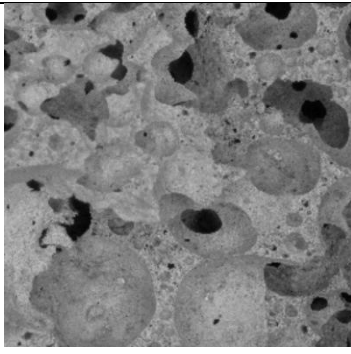
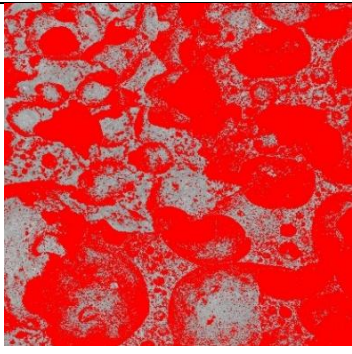
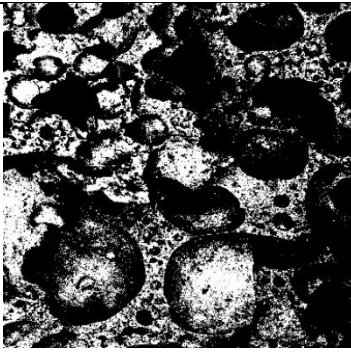
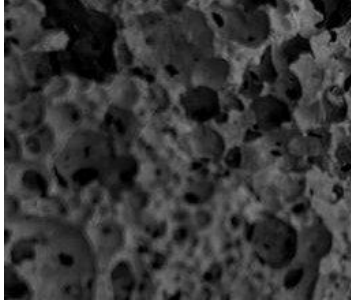
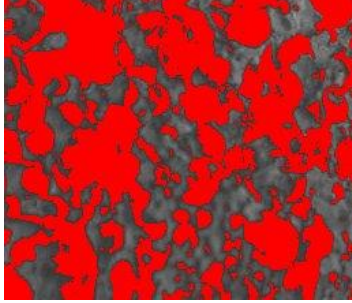
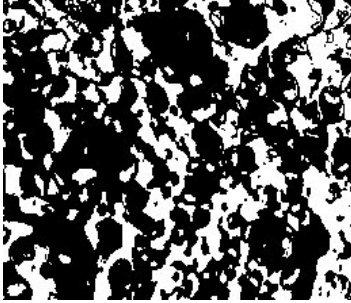
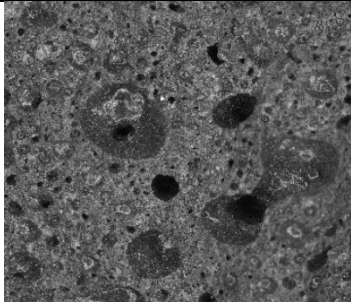
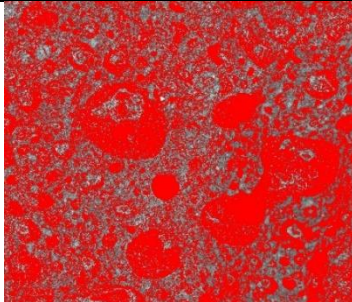
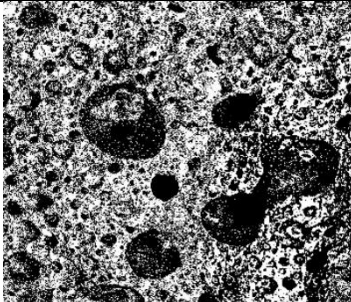
N – gęstość komórki,

n – liczba komórek widocznych na zdjęciu

A – pole powierzchni analizowanej fotografii

M – powiększenie

Tabela 5.3 Wyznaczanie porowatości za pomocą oprogramowania ImageJ, na obrazie binarnym

	Obraz w skali szarości	Obraz progowany	Obraz binarny
20			
200			
600			
800			
1100			



➤ Badanie wytrzymałości na zginanie

Wytrzymałość na zginanie materiałów geopolimerowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12390-5:2019-08: „Badania betonu stwardniałego – Część 5: Wytrzymałość na zginanie próbek do badań” na maszynie wytrzymałościowej MATEST 3000 kN (Matest, Treviolo, Włochy) [152]. Wymiary próbek do badań wynosiły 50 mm × 50 mm × 200 mm.

Badania wytrzymałości na zginanie pianek geopolimerowych przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS Criterion 43 z oprogramowaniem TestSuites 1.0 (MTS System Corp., Eden Prairie, MN, Stany Zjednoczone Ameryki) o zakresie pomiarowym do 30 kN. Wytrzymałość geopolimerów na zginanie określono według wzoru (16) dla metody trzypunktowej:

$$f_{cf} = \frac{3F_f l}{2bh^2} \text{ [MPa]} \quad (16)$$

Gdzie:

f_{cf} – wytrzymałość na zginanie [MPa],

b – szerokość przekroju próbki [mm],

h – wysokość przekroju próbki [mm],

F_f – maksymalne obciążenie [N],

l – odległość między podporami [mm].

➤ Badanie wytrzymałości na ściskanie

Badania wytrzymałości na ściskanie geopolimerów przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12390-3-07 „Badanie betonu stwardniałego – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań” na maszynie wytrzymałościowej MATEST 3000 kN (Matest, Treviolo, Włochy) [153]. Badania wykonywano na próbkach o wymiarach 50 mm × 50 mm × 50 mm.

Wytrzymałość na ściskanie spienionych geopolimerów przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS Criterion 43 z oprogramowaniem TestSuites 1.0 (MTS System Corp., Eden Prairie, MN, Stany Zjednoczone Ameryki), której zakres pomiarowy mieści się do 30 kN. Pomiary przeprowadzano na próbkach o wymiarach 50 mm × 50 mm × 50 mm oraz 40 mm × 40 mm × 40 mm. Maksymalne obciążenie stanowi podstawę do obliczenia wytrzymałości na ściskanie materiału geopolimerowego według wzoru (17):

$$f_{cm} = \frac{F_c}{A} \text{ [MPa]} \quad (17)$$



Gdzie:

f_{cm} – średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa],

A – pole powierzchni próbki [mm²],

F_c – maksymalne obciążenie [N].

Badania wytrzymałości mechanicznej przeprowadzono się zgodnie z normami do badań betonu, ze względu na brak osobnych norm do badania geopolimerów.

➤ Testy wymywalności metali ciężkich i substancji szkodliwych, oznaczanie pH

Oznaczanie wartości pH wyciągów wodnych zostało wykonane metodą potencjometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012 [154].

Testy wymywalności przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12457-2:3516 [155]. Oznaczanie pierwiastków metali ciężkich poddano metodzie emisyjnej spektrometrii plazmowej (ICP-OES) zgodnie z normą PN-EN ISO 11885:2009 [156]. Chlorki, fluorki i siarczany analizowano chromatografią jonową (IC) według dokumentu odniesienia PN-EN ISO 10304-1:2009 [157]. Chrom (VI) metodą spektrofotometryczną według normy: PN-EN ISO 18412:2007 [158]. Rozpuszczalny węgiel organiczny (RWO) oznaczono wysokotemperaturowym spalaniem z detekcją IR według PN-EN 1484:1999 [159], substancje rozpuszczone analizowano metodą wagową według normy PN-EN 15216:2010 [160]. Oznaczanie poziomu rtęci odbyło się absorpcyjną spektrometrią atomową z generowania zimnych par z normą PN-EN ISO 12846:2012 [161]. Badanie przeprowadzono na materiałach geopolimerowych z łupków węglowych o wielkości frakcji poniżej 10 mm. Materiał pochodzący z jednego źródła umieszcza się w naczyniu laboratoryjnym a następnie dodaje wodę dejonizowaną. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania wyznacza się przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg całkowitej zawartości składników. Kolejno naczynie umieszczono na wstrząsarce i mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie następuje filtracja fazy stałej od fazy roztworu, którą poddaje się różnym metodom analizy w zależności od badanych cech. Dopuszczalne graniczne wartości zawartości składników ustala się w oparciu o Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie składowisk odpadów [162], [163].

➤ Badanie promieniotwórczości naturalnej

Promieniotwórczość naturalna została wykonana zgodnie z Poradnikiem ITB nr 455/2010 pt. „Badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych” Warszawa 2010 [164] oraz Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007r. w sprawie

wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie oraz kontroli zawartości tych izotopów [165].

Promieniotwórczość naturalna została zbadana metodą spektrometrii gamma z wykorzystaniem trójkanałowego analizatora o czasie pomiarowym 30 cykli po 2000 sekund wg Poradnika ITB nr 455/2010. Badanie przeprowadzono na materiałach geopolimerowych z łupków węglowych o wielkości frakcji poniżej 10mm, przygotowanych do badania poprzez kwartowanie wg PN-EN 932-2:2001 [166].

Przyjmując kryterium spełniania warunków:

1. $f_1 < 1,2$; $f_2 < 240$ Bq/kg – wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w odniesieniu do surowców i materiałów budowlanych, stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego.
2. $f_1 < 2,4$; $f_2 < 480$ Bq/kg – wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych dla odpadów przemysłowych stosowanych w obiektach budowlanych naziemnych, wznoszonych na terenach zabudowanych lub przeznaczonych do zabudowy w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego oraz niwelacji tych terenów.
3. $f_1 < 4,2$; $f_2 < 1200$ Bq/kg – wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych dla odpadów przemysłowych stosowanych w częściach naziemnych obiektów budowlanych, niewymienionych w pkt. 2 oraz do niwelacji terenów niewymienionych w pkt. 2,
4. $f_1 < 8,4$; $f_2 < 2400$ Bq/kg – wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych dla odpadów przemysłowych stosowanych w częściach podziemnych obiektów budowlanych, o których mowa w pkt. 3 oraz w budowlach podziemnych wyrobiskach górniczych.

Wskaźniki aktywności f_1 oraz f_2 definiowane są według wzorów (18), (19):

$$f_1 = \frac{S_K}{3000 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{300 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{200 \text{ Bq/kg}}, \quad (18)$$

$$f_2 = S_{Ra}, \quad (19)$$

gdzie:

S_K , S_{Ra} , S_{Th} oznaczają stężenia promieniotwórcze izotopów kolejno potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228, wyrażonych jednostką bekerelach na kilogram [Bq/kg].



➤ Współczynnik przewodzenia ciepła

Współczynnik przewodnictwa cieplnego λ zmierzono na aparacie płytowym HFM 446 (Netzsch, Wittelsbacherstrasse, Niemcy). Zakres przewodnictwa urządzenia mieści się w przedziale od 0,007 do 2,0 [W/m·K] z dokładnością do $\pm 1-2\%$. Otrzymane płyty poddano badaniom współczynnika w zakresie temperatur 0–40 °C. Badania dokonuje się na próbkach po suszeniu do przez 24 h w temperaturze 50 °C. Współczynnik przewodzenia ciepła wyznacza się z wzoru (20):

$$\lambda = \frac{Qd}{A\Delta T} \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] \quad (20)$$

Gdzie,

Q – strumień ciepła [W],

d – odległość między dwiema izotermami [m],

A – powierzchnia przekroju [m²],

ΔT – gradient temperatury [K].

➤ Mikrotomografia komputerowa (micro CT)

Badania mikrotomografii komputerowej przeprowadzono na aparacie GE Phoenix v|tomex|m (General Electric Company, Hürth, Niemcy) na spienionej próbce referencyjnej FGPW-Perh(10)-Hc. Urządzenie wyposażone jest w lampę mikrofokusową z wiązką stożkową, której natężenie w trakcie skanowania próbki wynosiło 350 μ A przy napięciu elektrycznym 120 kV. Skanowanie przeprowadzano o wymiarze woksela wynoszącym 30 μ m. Modyfikacja widma promieniowania rentgenowskiego odbywała się przez filtr miedziany o grubości 1 mm. Pomiar próbki obejmował wykonanie 2500 zdjęć w czasie 60 minut. Analizę uzyskanych danych przeprowadzono na oprogramowaniu myVGL 2022.4.

➤ Badanie odporności na wysokie temperatury

Próbki prostopadłościennne umieszczono w piecu szamotowym i nagrzewano do temperatur 200 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 –1100 °C z prędkością nagrzewania 6 °C/min. Po uzyskaniu temperatury docelowej każdy zestaw próbek wygrzewano przez godzinę aby wyrównać temperaturę w całym przekroju prostopadłościanów, następnie poddano je procesowi chłodzenia w piecu, w którym temperatura obniżała się stopniowo w celu minimalizacji naprężeń. Materiały po procesie wygrzewania poddawano pomiarom masy, wymiarów oraz wytrzymałości na zginanie i wytrzymałości na ściskanie. Na każdą temperaturę przypadały minimum trzy próbki spienionych geopolimerów.



➤ Badanie ognioodporności

Badanie odporności ogniowej przeprowadzano na spienionym panelu geopolimerowym, którego wymiary wynosiły 750 mm × 750 mm × 100 mm. W teście wykorzystany został piec „Dragon” składający się ze stalowego płaszcza oraz konstrukcji wewnętrznej składającej się z cegieł szamotowych i płyt ceramicznych odpornych na działanie wysokich temperatur otwartego płomienia [167]. W górnej części pieca usytuowano otwór o wymiarach 600 mm × 600 mm, co umożliwia ułożenie płyty poddawanej testowi i wystawienie jej na działanie ognia. Taka konstrukcja urządzenia wymaga systemu wentylacji, który obejmuje dwie rury o średnicy 120 mm, wraz z regulatorem ciągu [167]. Panel wykonany ze spienionego geopolimeru został umieszczony na górnej części pieca. W trakcie eksperymentu ognioodporności, płyta o wymiarach 750 mm x 750 mm i grubości 100 mm została zamontowana poziomo, oparta na swoich krawędziach. Na górnej nieogrzewanej powierzchni płyty, przed rozpoczęciem testu ogniowego, umieszczono trzy termopary typu K, w celu monitorowania zmian temperatury. Przebieg wzrostu temperatury w komorze pieca odpowiadał standardowemu scenariuszowi pożarowemu według normy ISO 834-1 [168]. Wzrost temperatury kontrolowano ręcznie za pomocą palnika gazowego o mocy 140 kW. Całe badanie trwało 60 minut, po czym palnik został wyłączony. Badania prowadzono na płytach po 28 dniowym okresie sezonowania.

Norma ma na celu określenie jak długo, element budowlany jest w stanie oprzeć się działaniu ognia, wyrażane w minutach REI. Podczas oceny bierze się pod uwagę trzy podstawowe kryteria:

- R – nośność ogniowa, zdolność elementu do przenoszenia obciążeń w trakcie pożaru,
- E – szczelność ogniowa, zdolność zapobiegania przedostawaniu się ognia i dymu na stronę nieogrzewaną,
- I – izolacyjność ogniowa, zdolność ograniczania wzrostu temperatury po stronie niepoddanej

Najważniejsze parametry badania:

- Czas odporności ogniowej – wskazuje jak długo badany element spełnia wymagania poszczególnych kryteriów REI.
- Standardowa krzywa czas – temperatura ISO 834, definiuje przebieg wzrostu temperatury w czasie.

W trakcie badań ogniowych przeprowadzono ocenę konkretnych właściwości płyty:



- nośność – rozumiana jako czas w którym płyta była w stanie utrzymać własny ciężar bez ulegania zniszczeniu,
- szczelność – określana poprzez zdolność do powstrzymywania płomienia przed przedostaniem się na stronę nieogrzewaną. Pojawienie się ognia po tej stronie oznacza utratę integralności konstrukcji.
- izolacyjność ogniowa – wzrost temperatury na powierzchni nie poddanej działaniu ognia. Za wartość graniczną przyjęto średni wzrost temperatury do 140 °C w stosunku do temperatury początkowej, wyliczany na podstawie odczytów z trzech termopar.

W celu szczegółowej analizy przebiegu eksperymentu, powierzchnia nieogrzewana była monitorowana co 5 minut przez cały czas trwania ekspozycji na działanie płomienia.



6. Charakterystyka surowców

W ramach realizacji niniejszej pracy jako surowce bazowe do produkcji geopolimerów zastosowano odpady wydobywcze z kopalni KWK Wujek, Wieczorek, Sobieski, Staszic. Prekursory wykorzystane do syntezy materiałów geopolimerowych, poddano badaniom fizykochemicznym. Pierwszy zakres przeprowadzanych analiz obejmował: pomiary składu tlenkowego wykonywane metodą XRF, rejestrowanie i analizę dyfraktogramów wykonaną technologią XRD oraz pomiary widm zarejestrowane spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera. Wyniki analiz wskazały na znaczące podobieństwo chemiczne i mineralogiczne badanych materiałów. W związku z tymi obserwacjami w części przeprowadzanych analiz dotyczących porównania z surowcem po procesie kalcynowania, wykorzystano jedną z próbek: odpad z kopalni Wieczorek, jako materiał reprezentatywny, umożliwiający uproszczenie i ujednolicenie procedur badawczych. Analiza składu tlenkowego wykonana na materiałach przed procesem kalcynowania została zarejestrowana metodą fluorescencji spektrometrii rentgenowskiej (XRF), Tabela 6.1.

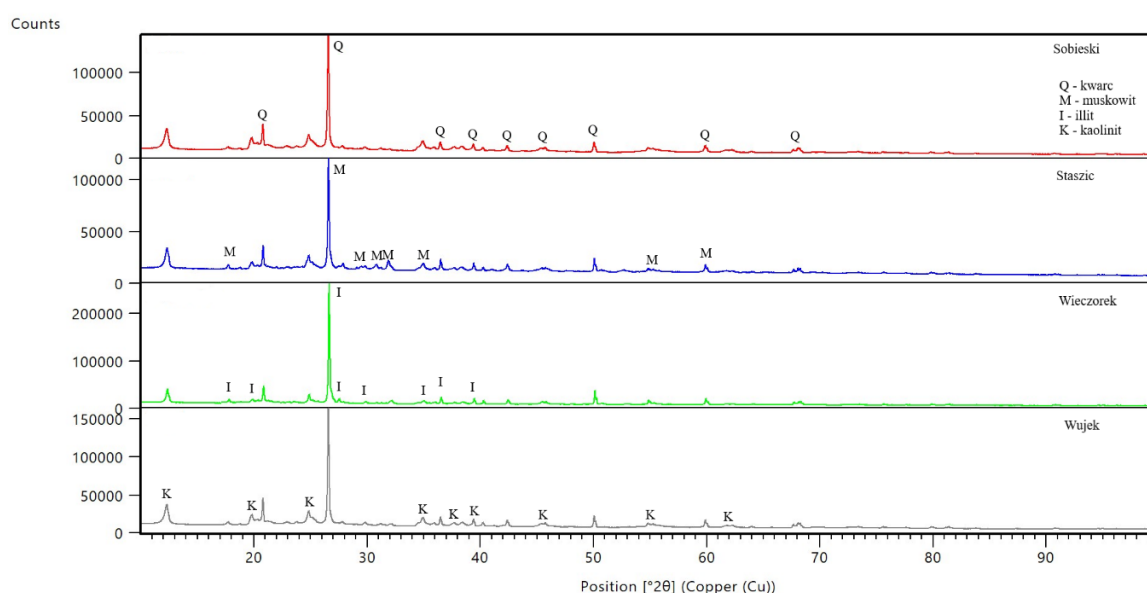
Tabela 6.1 Skład tlenkowy odpadów wydobywczych zarejestrowany technologią XRF

Skład tlenkowy	Oznaczenie próbki			
	<i>Wujek</i>	<i>Wieczorek</i>	<i>Sobieski</i>	<i>Staszic</i>
	Zawartość [%]			
Na ₂ O	1,16	0,81	0,44	1,26
MgO	1,37	1,86	1,71	2,65
Al ₂ O ₃	29,81	23,83	30,16	24,85
SiO ₂	60,61	63,93	60,21	53,53
P ₂ O ₅	0,09	0,12	0,13	0,29
SO ₃	0,30	0,43	0,43	0,29
K ₂ O	2,31	2,56	2,30	2,49
CaO	0,09	0,23	0,19	4,46
TiO ₂	1,17	0,99	1,16	1,04
Fe ₂ O ₃	2,57	4,70	3,06	8,61
(Cr ₂ O ₃ , MnO, CO ₃ O ₄ , NiO, ZnO, Rb ₂ O, SrO, ZrO ₂ , BaO, CeO ₂ , Cl) <1,0 %				

Ocena składu chemicznego materiałów odpadowych pochodzących z procesu wydobywania węgla, wykazała wysokie podobieństwo składu tlenkowego pomiędzy

poszczególnymi badanymi surowcami [169]. Dominującym związkiem chemicznym we wszystkich analizowanych próbkach jest dwutlenek krzemu SiO_2 , natomiast drugim pod względem zawartości jest tlenek glinu Al_2O_3 . Różnice w zawartościach tych składników są niewielkie, co wskazuje na jednolitą charakterystykę chemiczną badanych surowców. Obecność SiO_2 oraz Al_2O_3 ma kluczowe znaczenie w zakresie geopolimeryzacji, ponieważ tlenki te odpowiadają za zdolność materiału do tworzenia reaktywnych faz glinokrzemianowych w środowisku zasadowym [170]. Ich odpowiedni stosunek molowy (Si/Al) stanowi jeden z głównych czynników determinujących efektywność syntezy geopolimerów [171], [172]. Wśród badanych materiałów odpadowych skała płonna z kopalni Staszic, wyróżnia się wyższymi zawartościami tlenku żelaza (Fe_2O_3 – 8,61%) oraz tlenku wapnia (CaO – 4,46%) w porównaniu z pozostałymi próbkami. Obecność większej zawartości tych tlenków może wpływać na właściwości reologiczne mieszanek geopolimerowych, oraz na strukturę utworzonych produktów, sprzyjając formowaniu się faz wtórnych lub wpływając na stabilność powstałej matrycy a w efekcie na właściwości mechaniczne [173], [174]. Dodatkowo we wszystkich analizowanych próbkach odnotowano obecność tlenku potasu K_2O , który również może wpływać na przebieg reakcji aktywacji alkalicznej poprzez modyfikację pH oraz potencjału jonowego układu [175].

Dyfraktogramy porównawcze surowców odpadowych, zarejestrowane techniką dyfrakcji promieni rentgenowskich XRD, przedstawiono na Rysunku 6.1.



Rysunek 6.1. Dyfraktogramy skał płonnych Wujek, Staszic, Sobieski przed procesem kalcynowania, z oznaczeniem zidentyfikowanych faz mineralogicznych

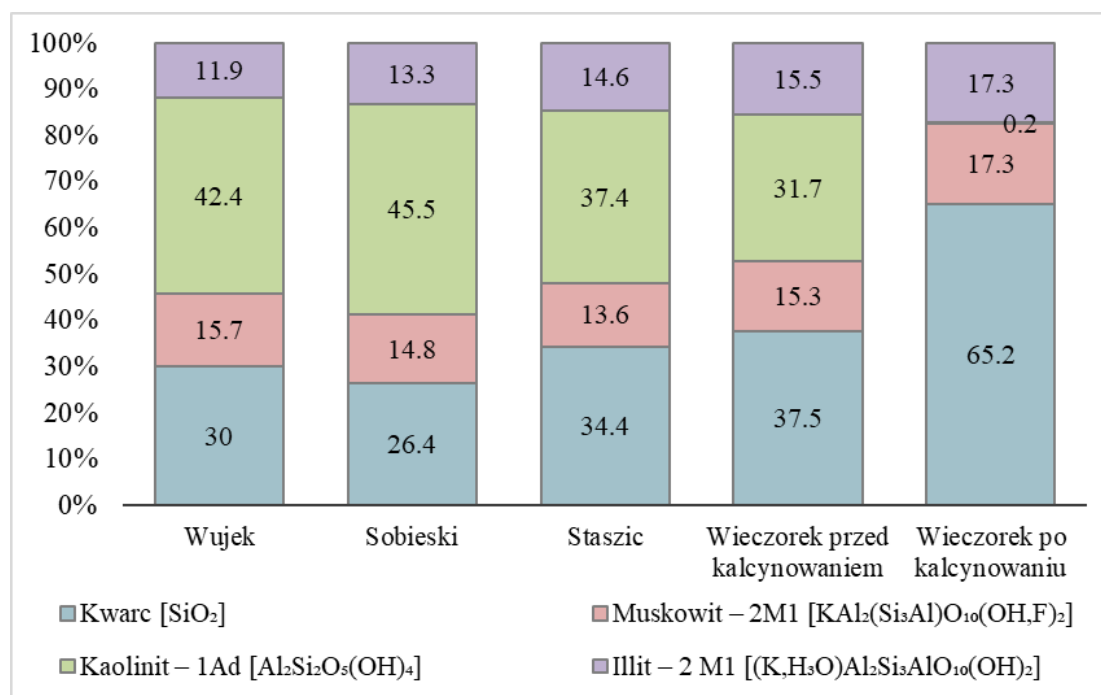


Zarejestrowane dyfraktogramy odpadów wydobywczych, uzyskane techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), wykazują wysokie podobieństwo kształtu oraz intensywności pików, co jednoznacznie wskazuje na jednorodność mineralogiczną badanych próbek. Spektra dyfrakcyjne charakteryzują się obecnością wyraźnych refleksów odpowiadających dominującym fazom mineralnym, takim jak: kwarc, muskowit, kaolinit oraz illit. Spośród zidentyfikowanych faz zasadniczą rolę pełni obecność kaolinitu, minerału ilastego o warstwowej strukturze krzemowo-glinowej, który objawia się charakterystycznymi pikami w okolicach kątów $2\theta \approx 12^\circ$, $2\theta \approx 20^\circ$ oraz $2\theta \approx 25^\circ$. Obecność kaolinitu w strukturze skał płonnych jest istotna ze względu na jego aktywność w procesach termicznych – pod wpływem kalcynacji przekształca się on w amorficzną fazę metakaolinitu [176]. Metakaolinit, jako produkt dehydroksylacji kaolinitu (rozpad grupy -OH), pełni kluczową rolę w procesie geopolimeryzacji, dostarczając reaktywnych grup glinokrzemianowych, które umożliwiają formowanie się trwałej struktury geopolimerowej [176]. Równolegle, przemiana obecnej w materiale krzemionki w formę amorficzną (szklistą) również sprzyja poprawie reaktywności systemu, wspomagając rozwój sieci polikondensacyjnej [20], [177].

Wszystkie analizowane próbki wykazują również obecność kwarcu jako fazy krystalicznej, co potwierdza wyraźny pik dyfrakcyjny zlokalizowany w pobliżu kąta $2\theta \approx 26^\circ$. Analiza Retviolda wykazała zawartość kwarcu w surowcach niekalcynowanych w zakresie 26,4% w materiale z Sobieski do 37,5% w materiale Wieczorek, Rysunek 6.2. W tym materiale w odniesieniu do wszystkich faz ta odznacza się najwyższą ilością, po kalcynowaniu zawartość tej fazy wzrasta do 65,2%. Występowanie kwarcu, jako fazy obojętnej chemicznie, może wpływać na właściwości mechaniczne i termiczne materiałów, choć nie bierze bezpośredniego udziału w procesie geopolimeryzacji. W pozostałych materiałach największą ilość fazy mineralnej wykazuje kaolinit, wspierający tworzenie amorficznej matrycy geopolimerowej [148]. Jego zawartość waha się od 31,7% w surowcu Wieczorek do 45,5% w surowcu Sobieski. Dużą zawartość tego związku chemicznego zidentyfikowano w materiale odpadowym z KWK Wujek – 42,4%. Po kalcynowaniu faza ta ulega przejściu w nieuporządkowaną fazę metakaolinu, co objawia się resztkową zawartością kaolinitu w surowcu – 0,2%.

Obecność muskowitu i illitu została również potwierdzona przez słabsze, lecz wyraźne refleksy charakterystyczne dla tych minerałów ilastych, występujące w analizowanych materiałach w ilości kilkunastu procent, wspierających ogólną ocenę mineralogicznej kompozycji próbek. Analiza Retviolda pozwala na ilościową analizę faz krystalicznych

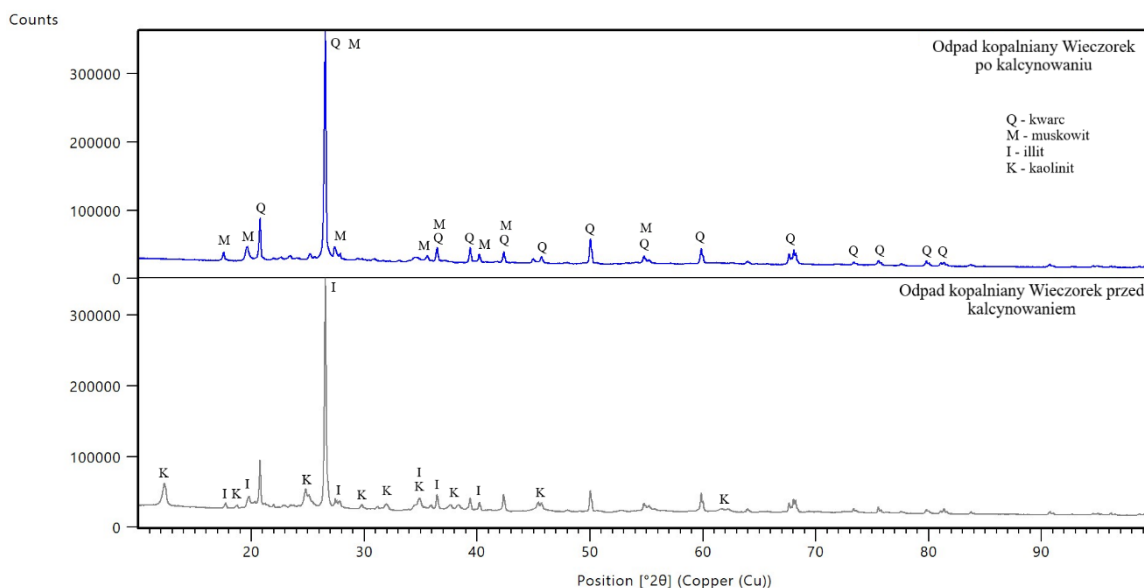
w materiale, natomiast bez uwzględniania ilości fazy amorficznej, stąd otrzymane wartości procentowe są danymi przybliżonymi.



Rysunek 6.2 Procentowa zawartość poszczególnych faz w strukturze odpadów wydobywczych

Reprezentatywne dyfraktogramy surowca odpadowego pochodzącego z kopalni „Wieczorek”, zarejestrowane przed oraz po procesie prażenia, przedstawiono na Rysunku 6.3. Analiza porównawcza wskazuje na wyraźne zmiany w strukturze fazowej materiału w wyniku obróbki termicznej. Najbardziej zauważalnym efektem kalcynacji jest wzrost udziału fazy amorficznej, zauważalne jest wygładzenie tła dyfraktogramu oraz zmniejszenie intensywności pików odpowiadających fazie ilastej – kaolinitu.

Po kalcynowaniu obserwuje się także wzrost intensywności pików kwarcu, co wskazuje na względny wzrost jego zawartości w materiale. Ilościowa analiza struktury krystalicznej metodą Retviolda wykazała, że zawartość krystalicznego kwarcu wzrasta o ponad 70% w stosunku do stanu wyjściowego, podczas gdy ilość kaolinitu zmniejsza się do poziomu fazy resztkowej, Rysunek 6.2. Pozostałe składniki mineralne jak muskowit i illit, wykazują niewielki wzrost udziału, co może wynikać ze zmiany ich względnej proporcji po dehydroksylacji składników ilastych.

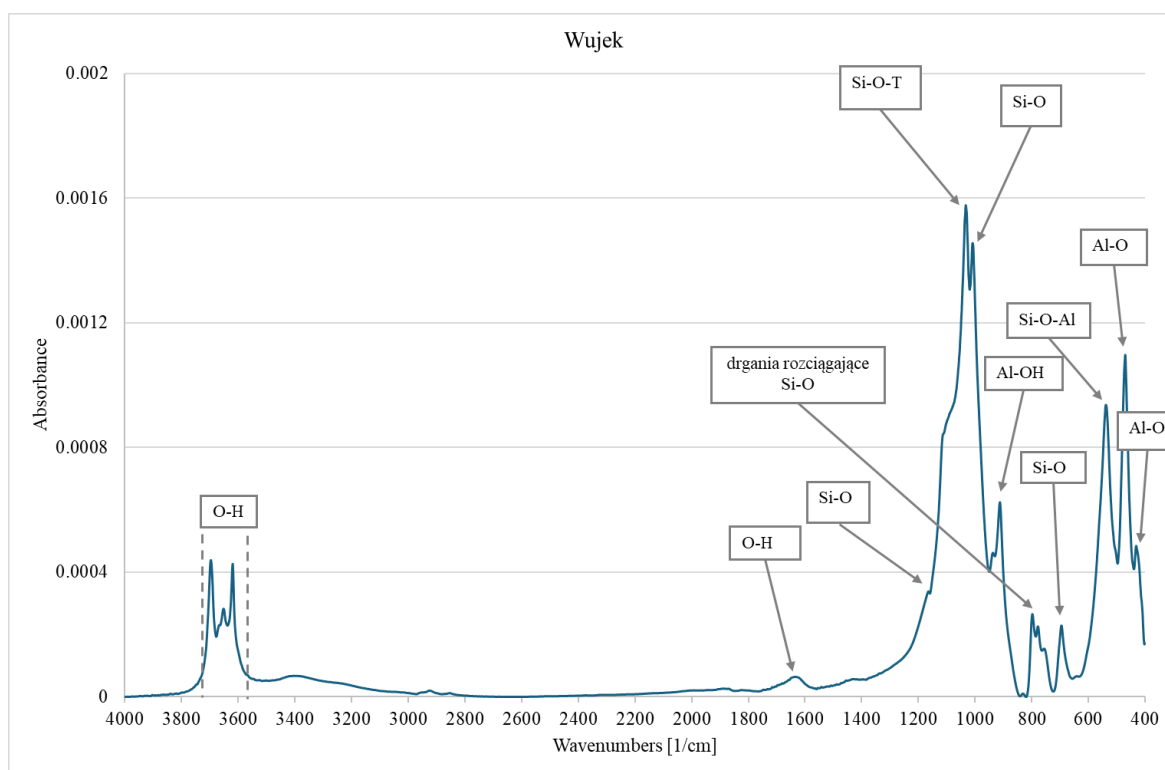


Rysunek 6.3 Dyfraktogramy skały płonnej Wieczorek przed procesem kalcynacji oraz po procesie kalcynacji, z oznaczeniem zidentyfikowanych faz mineralogicznych

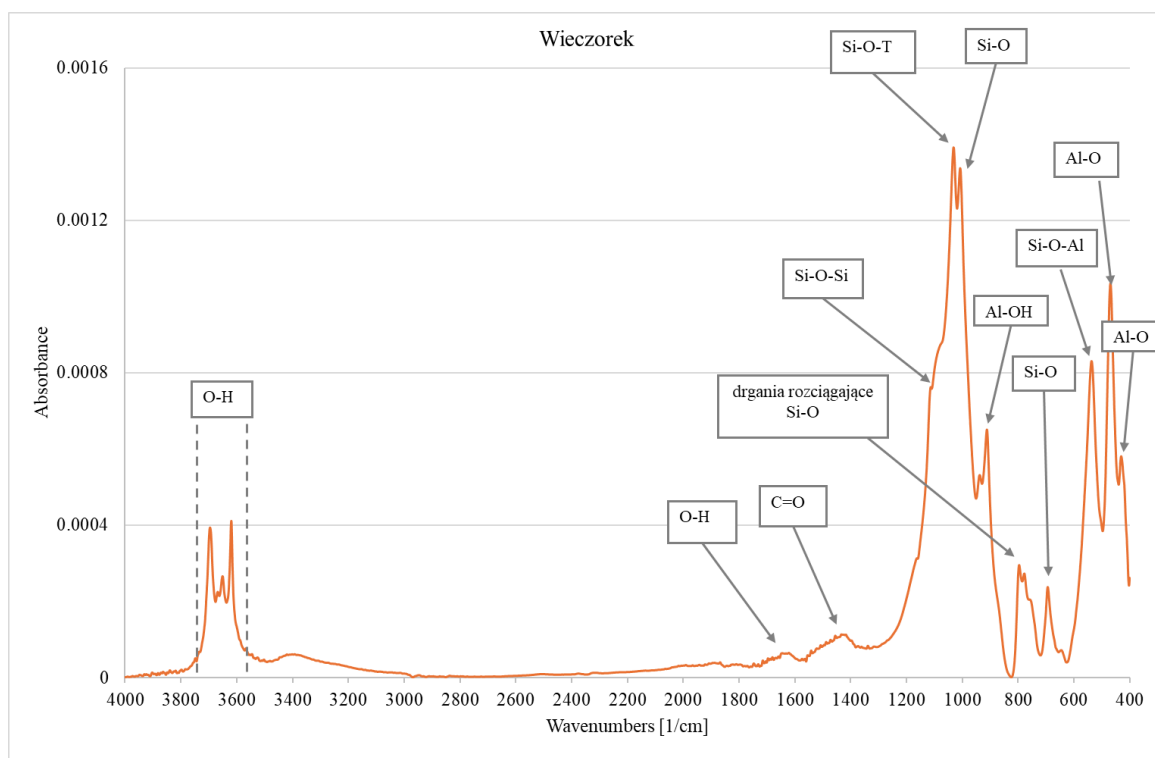
Widma FTIR zawierające informacje na temat grup funkcyjnych znajdujących się w surowych odpadach wydobywczych, przedstawiono na Rysunkach 6.4–6.7. Widma zarejestrowane dla badanych prekursorów spektroskopią w podczerwieni wykazują szereg podobieństw, wskazując na jednolity skład mineralny. Pasmo zlokalizowane w okolicach od 3590 cm^{-1} do 3720 cm^{-1} scharakteryzowano jako sygnał pochodzący od drgań cząstek OH^- co może wskazywać na obecność wody wolnej lub związanej, w związku z badaniami przeprowadzonymi na materiałach niekalcynowanych [178]. Kolejny sygnał od drgań grup hydroksylowych $-\text{OH}$ pojawia się w paśmie zlokalizowanym od 1600 cm^{-1} do 1700 cm^{-1} [115]. Dodatkowo obecność pików w okolicach $1400\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na drgania jonów CO_3^{2-} w surowcach odpadowych „Wieczorek” i „Staszic” [179].

Pasma znajdujące się w okolicach od 1200 cm^{-1} do 700 cm^{-1} odpowiadają drganiom grup krzemianowych. Najintensywniejszy pik znajdujący się w okolicy 1030 cm^{-1} jest charakterystyczny dla drgania Si-O-T ($\text{T}=\text{Si}$ lub Al) [180]. Piki adsorpcyjne występujące w okolicy 938 cm^{-1} oraz 913 cm^{-1} odpowiadają drganiom Al-OH [181], [182].

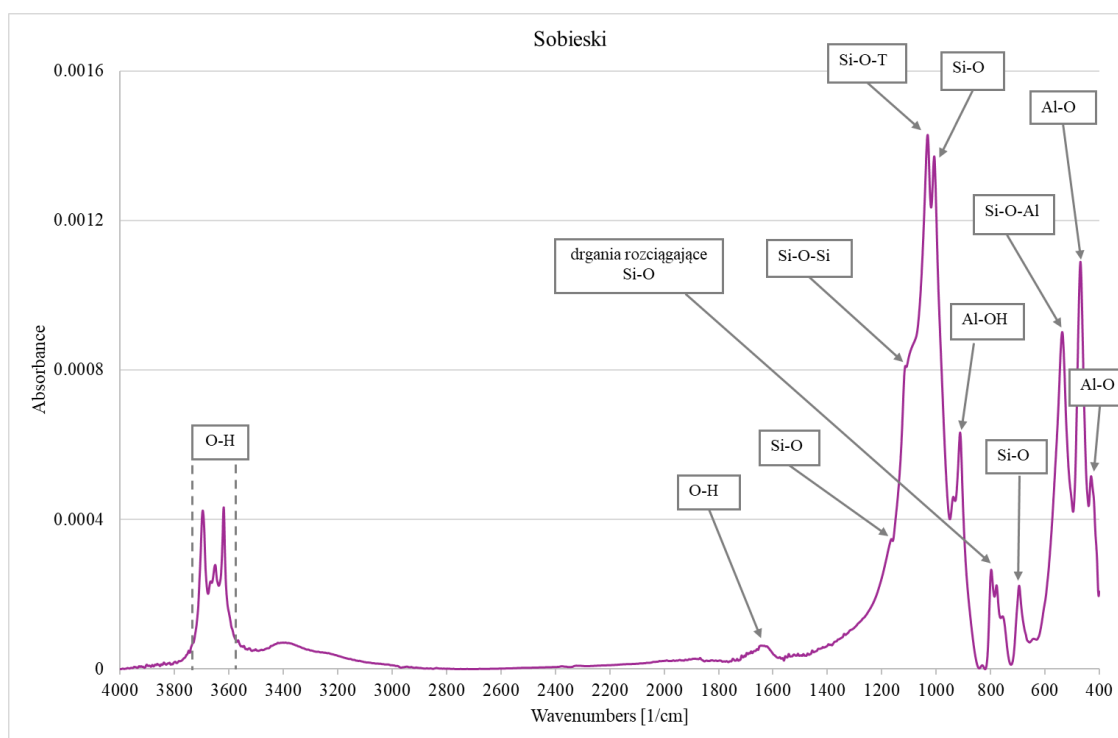
Pasma pojawiające się poniżej 650 cm^{-1} scharakteryzowano jako odpowiedniki wiązań Si-O-Al , Al-O , co jest typowe dla materiałów glinokrzemianowych [183].



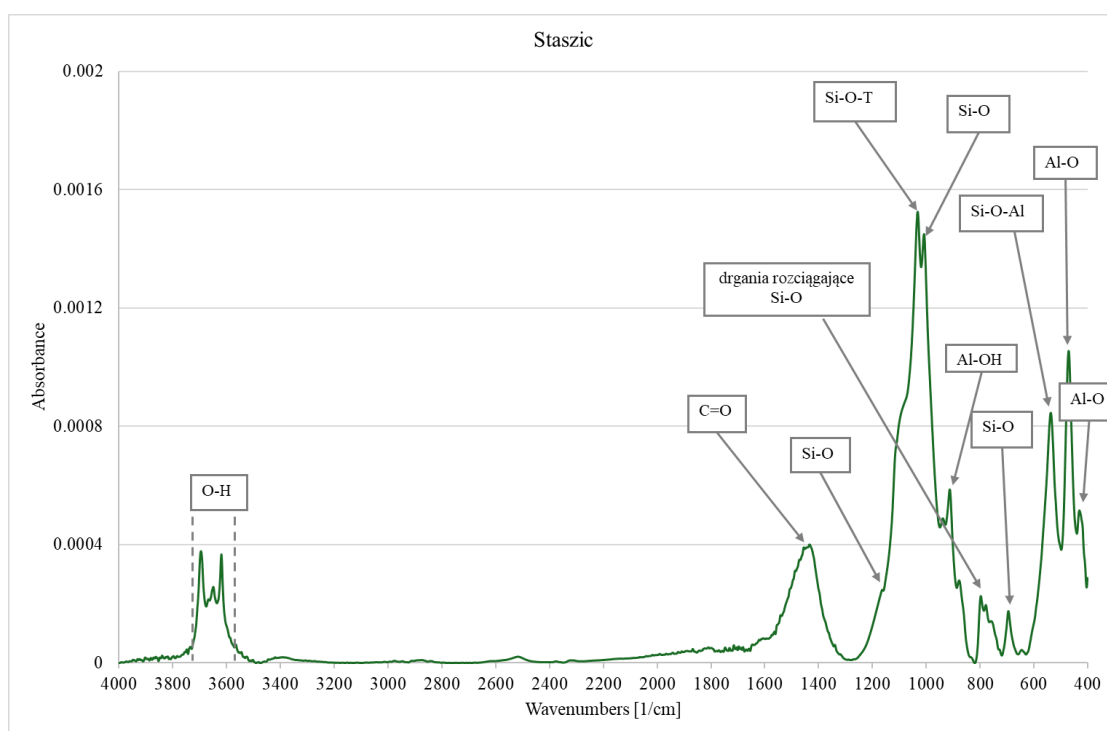
Rysunek 6.4 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Wujek z analizą grup funkcyjnych



Rysunek 6.5 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Wieczorek z analizą grup funkcyjnych



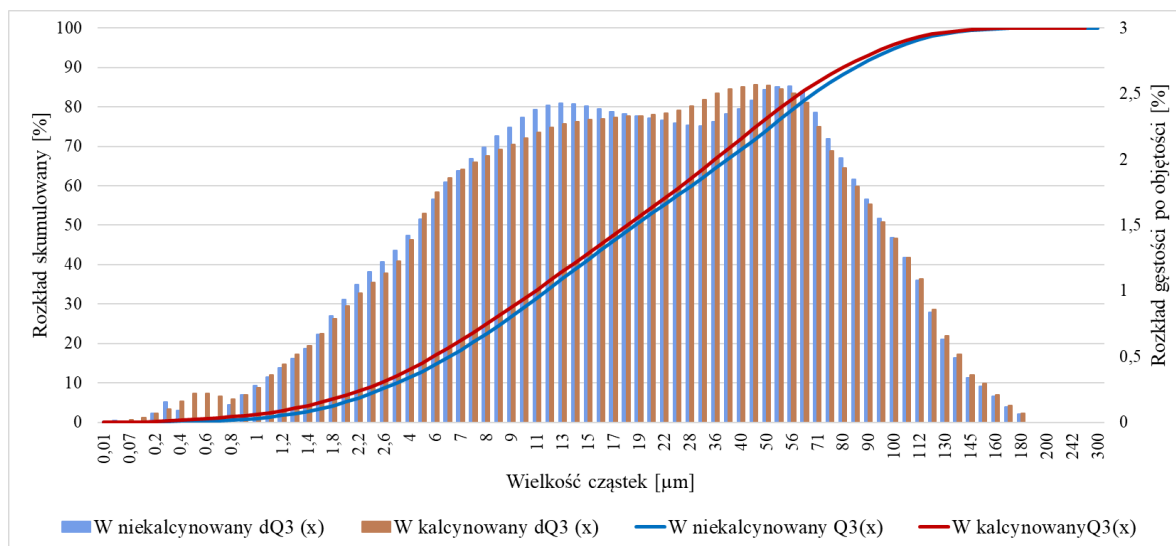
Rysunek 6.6 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Sobieski z analizą grup funkcyjnych



Rysunek 6.7 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Staszic z analizą grup funkcyjnych

Reprezentatywne dane dotyczące rozkładu wielkości cząstek materiału odpadowego z kopalni „Wieczorek” przed procesem kalcynowania oraz po procesie, przedstawiono

na Rysunku 6.8. Zakres rozmiarów cząstek w obu przypadkach jest bardzo zbliżony i mieści się w przedziale od 0,04 μm do 180 μm . Średnia wielkość cząstek materiału surowego wynosi 28,5 μm , natomiast po kalcynacji nieznacznie wzrasta do 29,3 μm , co może być efektem wtórnej aglomeracji cząstek spowodowanej działaniem wysokiej temperatury [183]. Parametry rozkładu cząstek również wskazują na niewielkie różnice wielkości, Tabela 6.2. 90% objętości proszku stanowią cząstki o rozmiarze poniżej 71 μm dla materiału kalcynowanego oraz 69 μm dla materiału niekalcynowanego (wartość D_{90}). Wartość D_{50} odpowiadająca medianie rozkładu, wynosi odpowiednio 15,92 μm dla surowca przed prażeniem i 16,58 μm dla surowca po procesie prażenia. Dla frakcji najdrobniejszej D_{10} odnotowano wartości 2,43 μm dla próbki niekalcynowanej oraz 2,24 μm po kalcynacji.



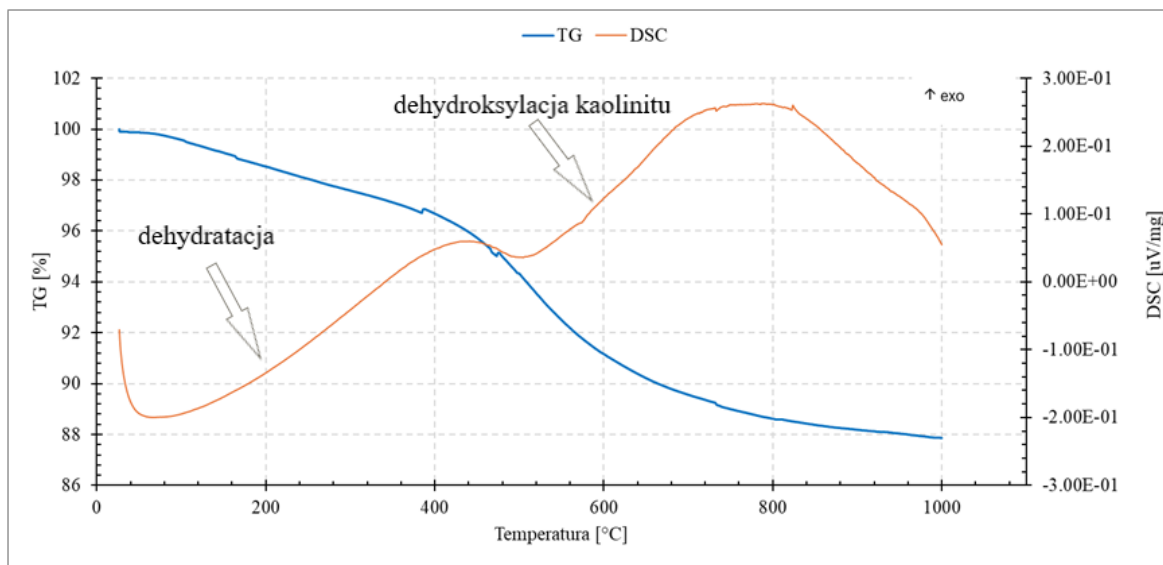
Rysunek 6.8 Rozkład wielkości cząstek po objętości, surowca odpadu kopalnianego z KWK Wieczorek, przed i po procesie prażenia

Tabela 6.2 Parametry charakteryzujące wielkość cząstek surowca z KWK Wieczorek przed i po procesie kalcynowania

Material	Średnia wielkość [μm]	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
Wieczorek niekalcynowany	28,45	2,43	15,92	69,29
Wieczorek kalcynowany	29,27	2,24	16,58	71,24

Rysunek 6.9 prezentuje krzywą uzyskaną metodą termograwimetrii oraz krzywą uzyskaną w skaningowej kalorymetrii różnicowej, dla reprezentatywnego materiału

ubocznego produktu wydobywania węgla z kopalni „Wieczorek” przed procesem kalcynowania.



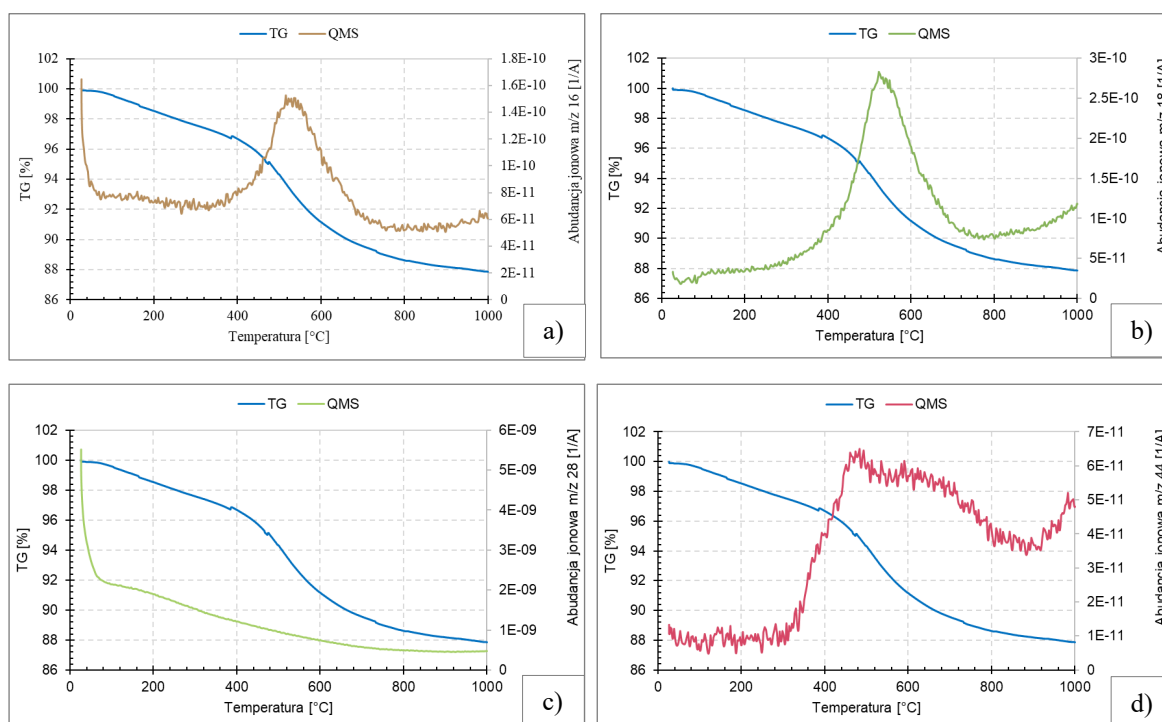
Rysunek 6.9 Krzywa TG i DSC surowca odpadowego z KWK Wieczorek badanego przed procesem prażenia

Analiza termogravimetryczna (TG) reprezentatywnej próbki odpadowej skały płonnej z kopalni „Wieczorek” umożliwiła określenie zmian masy próbki w funkcji temperatury w zakresie do 1000 °C. Zaobserwowano ciągły ubytek masy w całym analizowanym zakresie temperaturowym, przy czym największa zmiana (ok. 7%) występuje pomiędzy 400 °C a 700 °C, co przypisuje się procesom dehydroksylacji i transformacjom fazowym zachodzącym w strukturze materiału [184]. Ubytek masy obserwuje się już powyżej temperatury 100 °C, co skutkuje początkiem pierwszego zdarzenia egzotermicznego usuwaniem wody hydratacyjnej [185]. W zakresie 200–400 °C następuje usuwanie grupy hydroksylowej -OH związanej w strukturach porów kapilarnych oraz rozkład grup funkcyjnych pochodzących z materii organicznej, takich jak grupy karboksylowe, utrata masy na tym etapie wynosi 2% [184]. Zjawiskom tym towarzyszy dobiegająca końca na tym etapie przemiana egzotermiczna widoczna na wykresie DSC, co może świadczyć o reaktywacji składników mineralnych oraz powstawaniu niskokrystalicznych faz krzemionkowych i kwarcu.

W przedziale 520–720 °C wyraźnie zaznacza się proces dehydroksylacji kaolinitu, prowadzący do przekształcenia tego minerału w amorficzną, reaktywną fazę metakaolinitu [186]. Transformacji tej towarzyszy również wydzielanie energii (druga reakcja egzotermiczna), co jest potwierdzone przez charakterystyczny pik na krzywej DSC.

Powyżej 800 °C obserwuje się wyraźną przemianę endotermiczną, która może być związana z rekombinacją strukturalną i formowaniem nowych faz krystalicznych. W tej temperaturze możliwa jest inicjacja tworzenia się krzemianów glinu, w tym mulitu, a także przejście części reaktywnej krzemionki w bardziej uporządkowane formy krystaliczne [182], [187]. Ubytek masy na tym etapie wynosi 1% [187]. Całkowity ubytek masy w całym badanym zakresie temperaturowym 0–1000 °C wynosił 12%.

Podczas całego przebiegu rozkładu termicznego rejestrowano emisję gazów reakcyjnych, takich jak H_2 , O^+ , CO i CO_2 [188], [189]. Ich obecność została potwierdzona za pomocą detekcji jonów o określonych wartościach masy do ładunku m/z w widmie masowym sprzężonym z analizą termiczną [190]. Na przedstawionych wykresach Rysunek 6.10 a), b), c), d) zaprezentowano wyniki analizy termicznej próbki „Wieczorek” z wykorzystaniem termogravimetrii sprzężonej z kwadropulową spektrometrią mas, prowadzoną w warunkach stopniowego wzrostu temperatury.



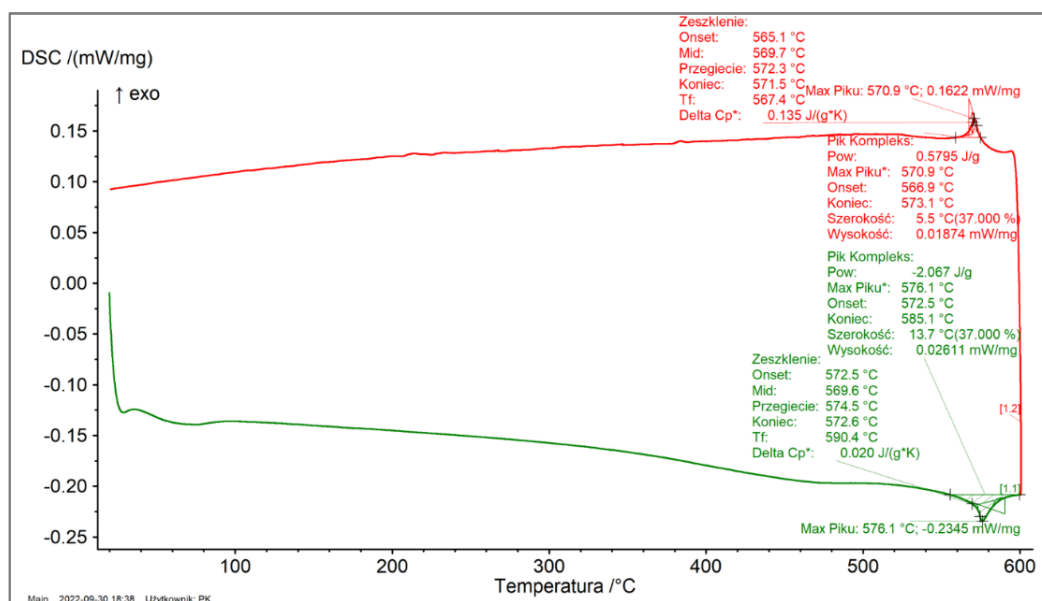
Rysunek 6.10 Widma analizy termogravimetrycznej (TG) oraz spektrometrii mas sprzężonej z analizą termiczną (QMS) dla detekcji jonów o a) $m/z = 16$, b) $m/z = 18$, c) $m/z = 28$, d) $m/z = 44$, surowca z KWK Wieczorek przed procesem kalcynowania

Sygnał QMS przedstawia intensywność jonów o stosunku masy do ładunku m/z . W przypadku $m/z=16$ (a) sygnał ten odpowiada jonom O^+ [188]. Analiza wskazuje na



obecność kilku etapów degradacji termicznej materiału. Początkowa utrata masy w zakresie 100 °C może być związana z usunięciem fizycznie zaadsorbowanej wilgoci. Główny etap ubytku masy obserwowany jest w przedziale 400–700 °C i towarzyszy mu wyraźny wzrost intensywności sygnału QMS $m/z=16$. Związane jest to z wydzielaniem produktów lotnych zawierających tlen jak termicznym rozkładem składników organicznych lub mineralnych zawierających grupy tlenowe. Dalszy zanik sygnału wskazuje na zakończenie procesu wydzielania gazów lotnych. Kolejnym analizowanym sygnałem uzyskanym w pomiarze jest sygnał QMS $m/z=18$ (b), odpowiadający jonom H_2O^+ [188], [189]. Początkowa utrata masy do temperatury 400 °C związana jest z uwalnianiem zaadsorbowanej wody, po tym etapie powyżej 400 °C następuje dehydroksylacja w fazach mineralnych zawierających grupę -OH [191]. Najintensywniejszy pik znajduje się w temperaturze 520 °C kiedy rozpoczyna się proces dehydroksylacji kaolinu w metakaolin [192], [193]. Sygnał $m/z = 28$, w warunkach atmosfery helu, można jednoznacznie przypisać tlenkowi węgla (CO) [188]. Największe natężenie obserwuje się w zakresie 50–300 °C, z maksimum w przedziale 100–150 °C. Brak istotnych pików CO powyżej 400 °C sugeruje, że rozkład frakcji organicznej zachodzi głównie na wczesnym etapie ogrzewania. W przypadku kanału $m/z = 44$ obserwuje się narastający sygnał intensywności, osiągający maksimum również w zakresie 550–600 °C. Wysoka korelacja sygnału QMS ($m/z = 44$) z utratą masy potwierdza znaczący udział składników emitujących CO_2 w strukturze badanego materiału [188], [189].

Na kalcynowanym reprezentatywnym surowcu odpadowym z KWK Wieczorek wykonano badanie DSC w zakresie temperatur od 20 °C do 600 °C w celu sprawdzenia skuteczności kalcynacji w 700 °C, wykrycia resztkowych przemian fazowych oraz sprawdzenia termodynamicznej stabilności prekursora podczas utwardzania geopolimeru w 75 °C, Rysunek 6.11.

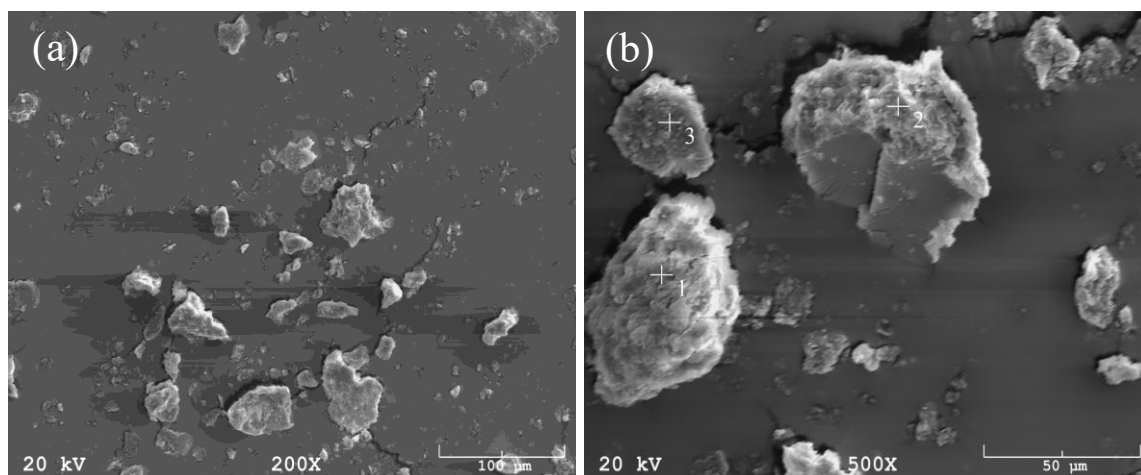


Rysunek 6.11 Krzywa DSC zarejestrowana dla surowca odpadowego z KWK Wieczorek, w czasie nagrzewania i chłodzenia próbki materiału

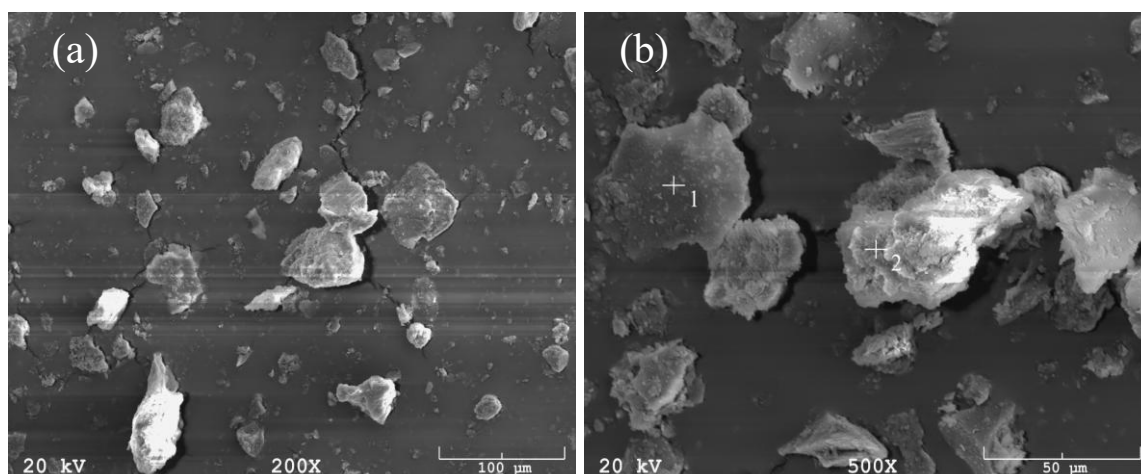
Pomiar obejmował etap nagrzewania (zielona krzywa) i etap chłodzenia (krzywa czerwona), wykonanie pełnego cyklu pozwala określić obecność reakcji cieplnych ale również odwrotność lub stabilność przemian strukturalnych. Wyniki pomiaru wskazują na brak sygnałów cieplnych w zakresie temperatur od 20 °C do 500 °C, co oznacza brak w materiale grup hydroksylowych i skuteczne usunięcie wody kapilarnej. W czasie nagrzewania pojawia się wyraźny pik endotermiczny z początkiem przemiany $T_{\text{onset}} = 572,5$ °C, maksimum w temperaturze $T_{\text{max}} = 576,1$ °C oraz temperaturą końca przemiany $T_{\text{end}} = 585,1$ °C. Całkowita energia przemiany wynosiła $\Delta H = -2,067$ J/g. Zdarzenie cieplne w tej temperaturze i pobranie energii może odpowiadać zeszkleniu reaktywnej fazy amorficznej N-A-S-H, co potwierdza zamiana pojemności cieplnej $\Delta C_p = 0,002$ J/(g·K) w punkcie końca przemiany zeszklenia $T_f = 590,4$ °C. Możliwe są również efekty endotermiczne od zapoczątkowania procesów tworzenia nowych krystalicznych faz jak wtórny kwarc. Z kolei krzywa chłodzenia oznaczona kolorem czerwonym, wskazuje na egzotermiczne zdarzenie cieplne w początku przemiany $T_{\text{onset}} = 565,1$ °C, maksymalnym piku $T_{\text{max}} = 570,9$ °C i końcu przemiany $T_{\text{end}} = 571,5$ °C. Zmiana entalpii przemiany fazowej wynosi $\Delta H = 0,5795$ J/g. Mniejsza energia w odwracalności procesu sugeruje częściową rekrytalizację uporządkowanej fazy z matrycy amorficznej.

Obserwacje morfologii cząstek na skaningowym mikroskopie elektronowym przy natężeniu 20 kV zaprezentowano na Rysunku 6.12, Rysunku 6.13, Rysunku 6.14 oraz

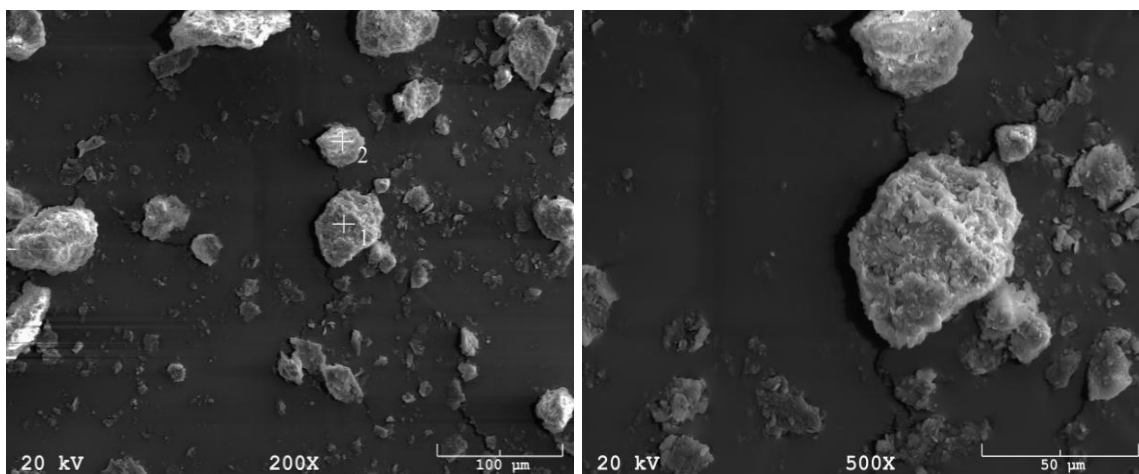
Rysunku 6.15. Badania wykonywano w przedziale powiększenia $100\times$ do $1500\times$, natomiast do pracy zostały wybrane zdjęcia reprezentatywne w powiększeniach $200\times$ i $500\times$, w celu pokazania podobieństw między materiałami.



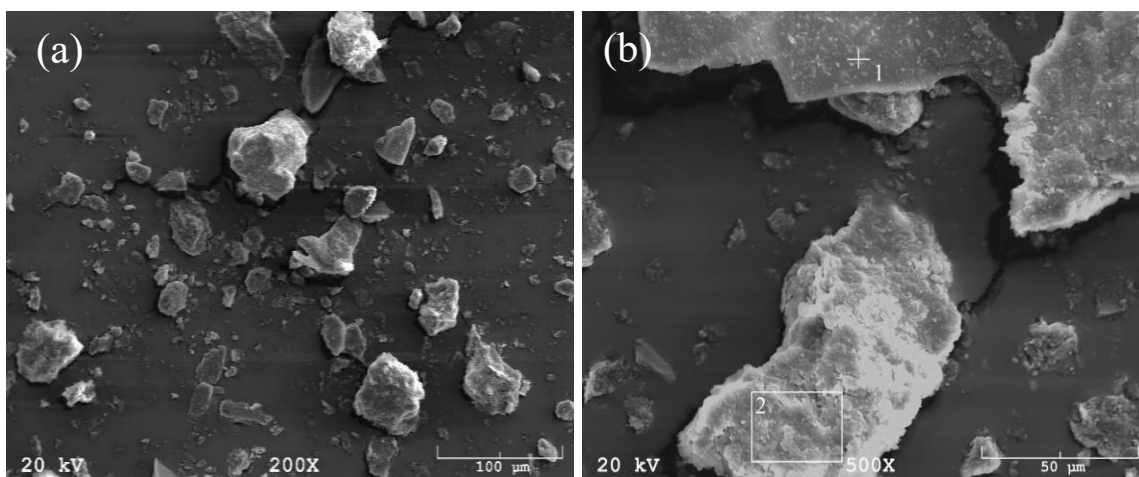
Rysunek 6.12. Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Wujek wykonane przy powiększeniach: a) $200\times$, b) $500\times$



Rysunek 6.13 Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Wieczorek wykonane przy powiększeniach: a) $200\times$, b) $500\times$



Rysunek 6.14. Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Sobieski wykonane przy powiększeniach: a) 200×, b) 500×

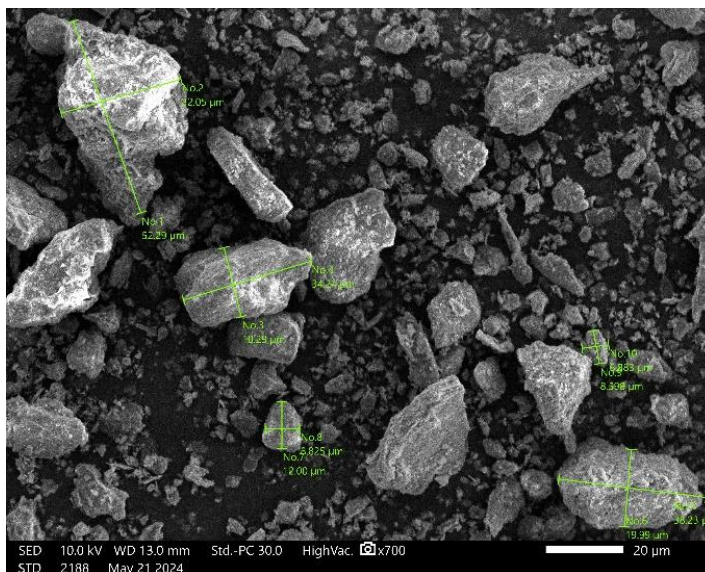


Rysunek 6.15. Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Staszic wykonane przy powiększeniach: a) 200×, b) 500×

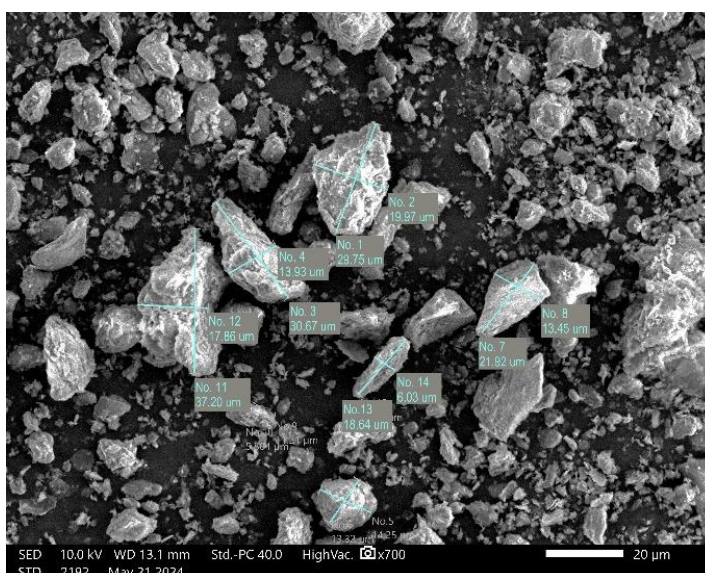
Przedstawione fotografie SEM na Rysunkach 6.12–6.15, ukazują cząsteczki łupków węglowych rozdrobnionych w sposób mechaniczny, zastosowane do syntezy geopolimerów. Zostały wykonane przy powiększeniach 200× i 500× dla dobrego zobrazowania ich wielkości oraz kształtów. Cząsteczki charakteryzują się nieregularnym kształtem i ostrymi krawędziami. Ostre krawędzie wskazują że materiał badany był w stanie przed procesem prażenia. Powierzchnie cząstek są wyraźnie chropowate i porowate, co jest charakterystyczne dla wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej i dobrej reaktywności chemicznej. Fragmenty materiałów odznaczają się różnymi wielkościami, rozmiar większości obserwowanych cząstek w polu widzenia mikroskopu zawiera się w zakresie od około 10 µm do 100 µm. Część cząstek tworzy aglomeraty które wpływają na reaktywność w czasie tworzenia matrycy geopolimerowej. Dodatkowo chropowata tekstura powierzchni badanych fragmentów łupków węglowych wskazuje na obecność fazy amorficznej.

Poniżej zaprezentowano analizy łupka węglowego z kopalni Wieczorek:

- zdjęcia SEM cząstek przed i po procesie kalcynowania z orientacyjnymi pomiarami wielkości, Rysunek 6.16, Rysunek 6.17,
- rozkład wielkości cząstek przed i po kalcynowaniu zarejestrowany techniką laserową w ośrodku wodnym,
- krzywą termograwimetryczną z krzywą przepływu ciepła zarejestrowane w czasie nagrzewania próbki.



Rysunek 6.16 Pomiary wielkości ziaren proszku z KWK Wieczorek przed kalcynowaniem, zarejestrowane na elektronowym mikroskopie skaningowym, wykonane przy powiększeniu 700×

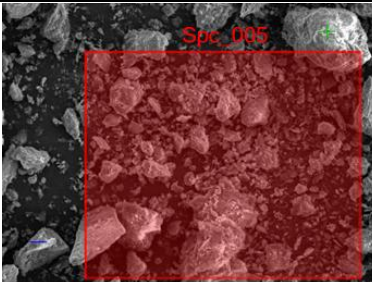
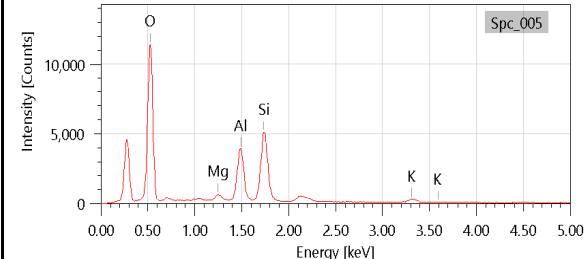


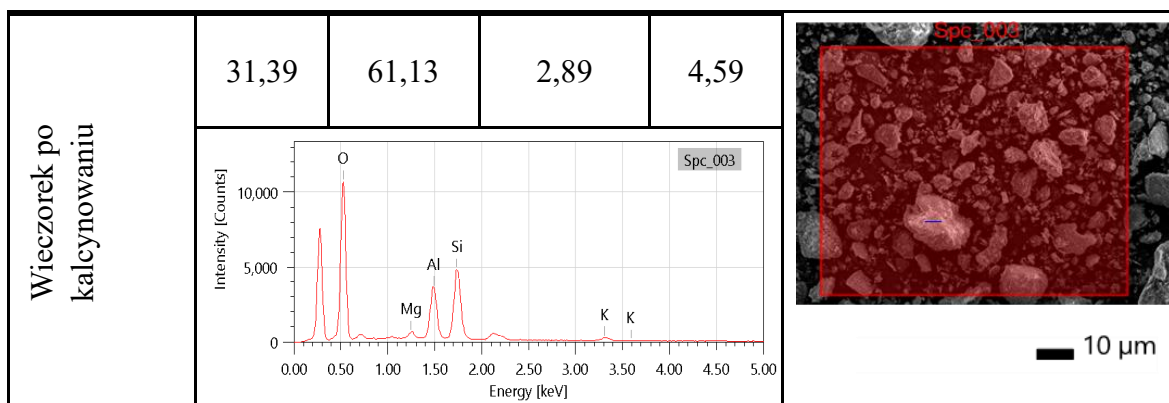
Rysunek 6.17 Pomiary wielkości ziaren proszku z KWK Wieczorek po kalcynowaniu, zarejestrowane na elektronowym mikroskopie skaningowym, wykonane przy powiększeniu 700×

Cząstki skały płonnej poddane mechanicznemu rozdrabnianiu (kruszeniu i mieleniu) wykazują znaczne zróżnicowanie morfologiczne, Rysunek 6.16. Charakterystyczne są: nieregularne kształty, ostre, postrzępione krawędzie, duży rozrzut wielkości ziaren, rozwinięta powierzchnia właściwa oceniona wizualnie na podstawie dużej ilości wgłębień i chropowatej struktury. Cząstki tego typu są charakterystyczne dla materiałów złożonych mineralogicznie, zawierających fragmenty ilaste czy kwarcowe. Po procesie kalcynowania w 700 °C (Rysunek 6.17) widoczne są wyraźne zmiany w morfologii: zaokrąglenie krawędzi na skutek pęknięć termicznych i przemian fazowych, mikroporowatość powierzchni, wynik dehydratacji kaolinitu. Powierzchnia cząstek staje się matowa, z wyraźnymi oznakami działania wysokiej temperatury. Zmiany te są sprzyjające reaktywności chemicznej materiału z roztworami alkalicznymi. Zauważalne są również zmiany kontrastu powierzchniowego cząstek, co wskazuje na zmniejszenie obecności związków organicznych.

Tabela 6.3 prezentuje wyniki analizy EDS wykonane na powierzchni materiału przed obróbką termiczną i po tym procesie. Zarejestrowane widma występujących pierwiastków wskazują na wysoką intensywność krzemu, aluminium i tlenu, które tworzą tlenki SiO_2 i Al_2O_3 , również zidentyfikowane pomiarem fluorescencji rentgenowskiej. Zawartość tych związków chemicznych w analizie spektroskopii dyspersji energii, nie różni się znacząco w zależności od procesu, któremu surowiec został poddany. Należy zaznaczyć, że metoda EDS jest technologią pozwalającą na wykrywanie obecności pierwiastków na powierzchni materiałów i względnym oszacowaniem ich ilości.

Tabela 6.3 Analiza zawartości tlenków na powierzchni obserwowanego surowca z KWK Wieczorek przed procesem kalcynowania i po, wykonana techniką EDS.

Oznaczenie próbki	Zawartość tlenków [%]				Punkty pomiarowe
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	K ₂ O	
Wieczorek przed kalcynowaniem	31,92	60,87	2,48	4,73	
					



Dane uzyskane z dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) dostarczyły istotnych informacji na temat składu mineralnego badanego materiału, potwierdzając obecność znaczących ilości tlenków krzemu (SiO_2) i glinu (Al_2O_3) – podstawowych komponentów niezbędnych w tworzeniu sieci glinokrzemianowej w procesie geopolimeryzacji. Dodatkowo, analiza wykazała skuteczność procesu kalcynacji, który umożliwia przekształcenie pierwotnie inertnych faz krystalicznych (np. kaolinitu) w reaktywną mineralnie formę amorficzną, taką jak metakaolinit. Transformacja ta jest kluczowa dla aktywacji chemicznej materiału w środowisku alkalicznym.

Proces kalcynacji nie wpływa istotnie na zakres rozkładu wielkości cząstek, natomiast może sprzyjać wtórnej aglomeracji cząstek lub częściowemu spiekaniu, prowadząc do niewielkiego wzrostu średniej wielkości. Z punktu widzenia technologii geopolimerów, zachowanie podobnego rozkładu frakcji drobnych może być korzystne dla utrzymania jednorodności mieszanek reaktywnych i odpowiednich właściwości.

Analiza termograwimetryczna reprezentatywnego surowca skały płonnej wykazała stopniowy ubytek masy – łącznie około 12%, w zakresie 0–1000 °C. Pierwsze procesy usuwania wody hydratacyjnej zachodzą już powyżej 100 °C, a pomiędzy 200 °C a 400 °C dehydratacja wody kapilarnej i rozkład materii organicznej. Największy ubytek masy (7%) występuje pomiędzy temperaturą 400°C a 700°C, co wiąże się z dehydroksylacją kaolinitu do metakaolinitu i przemianami fazowymi. Powyżej 800°C mogą powstawać nowe fazy krystaliczne, takie jak mulit.

Wyniki analizy TG–QMS wskazują na wielostopniowy charakter rozkładu termicznego odpadowej skały płonnej, obejmujący usuwanie wody fizycznej, dehydratację i dehydroksylację, a także emisję gazów pochodzących z pozostałości organicznych i mineralnych. Szczegółowa identyfikacja lotnych produktów gazowych dostarcza cennych



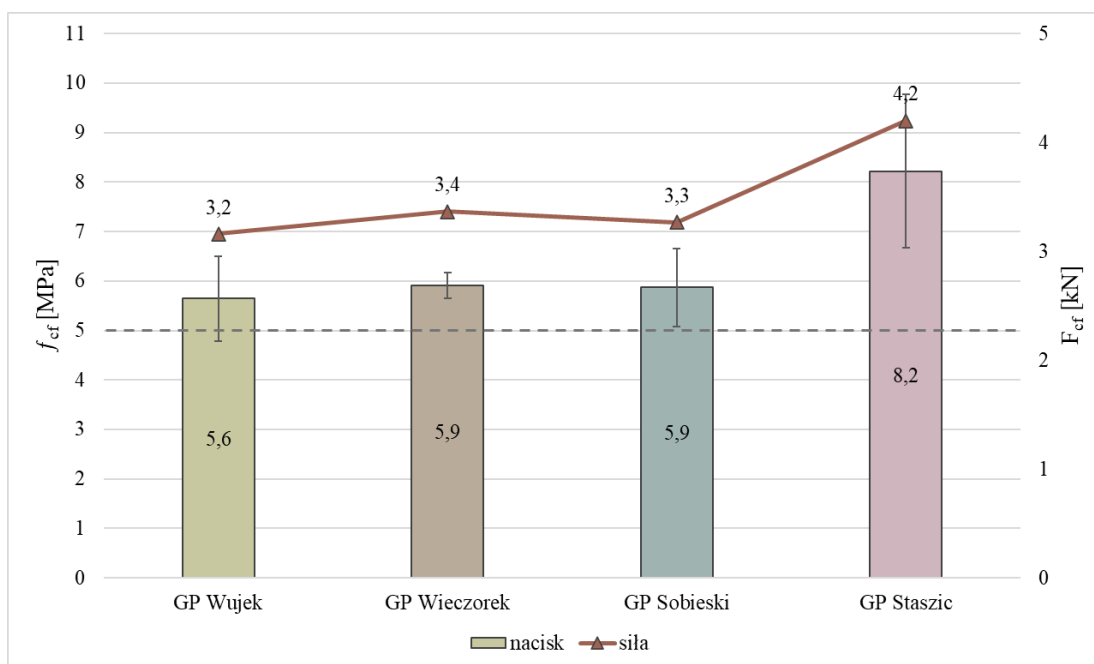
informacji o składzie chemicznym, reaktywności i potencjale materiału jako prekursora geopolimerowego.

Badanie DSC próbki skały płonnej po procesie kalcynowania, obejmujące nagrzewanie i chłodzenie wykazały brak reakcji cieplnych do 500 °C, co świadczy o braku grup hydroksylowych i skutecznym usunięciu wody kapilarnej. W czasie nagrzewania obserwuje się endotermiczne zdarzenie cieplne z maksimum przy $T_{\max} = 576,1^{\circ}\text{C}$, prawdopodobnie związane z zeszkleniem amorficznej fazy N-A-S-H. Podczas chłodzenia pojawia się egzotermiczne zdarzenie cieplne przy $T_{\max} = 570,9^{\circ}\text{C}$, co może dotyczyć rekrytalizacji fazy z matrycy amorficznej.

7. Analiza wyników badań

7.1. Charakterystyka materiałów geopolimerowych wytworzonych z ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego

Przeprowadzone badania pomiaru wytrzymałości na zginanie, wykazały zróżnicowane wartości siły oraz nacisku wywieranych na próbki w zależności od pochodzenia surowca, Rysunek 7.1.

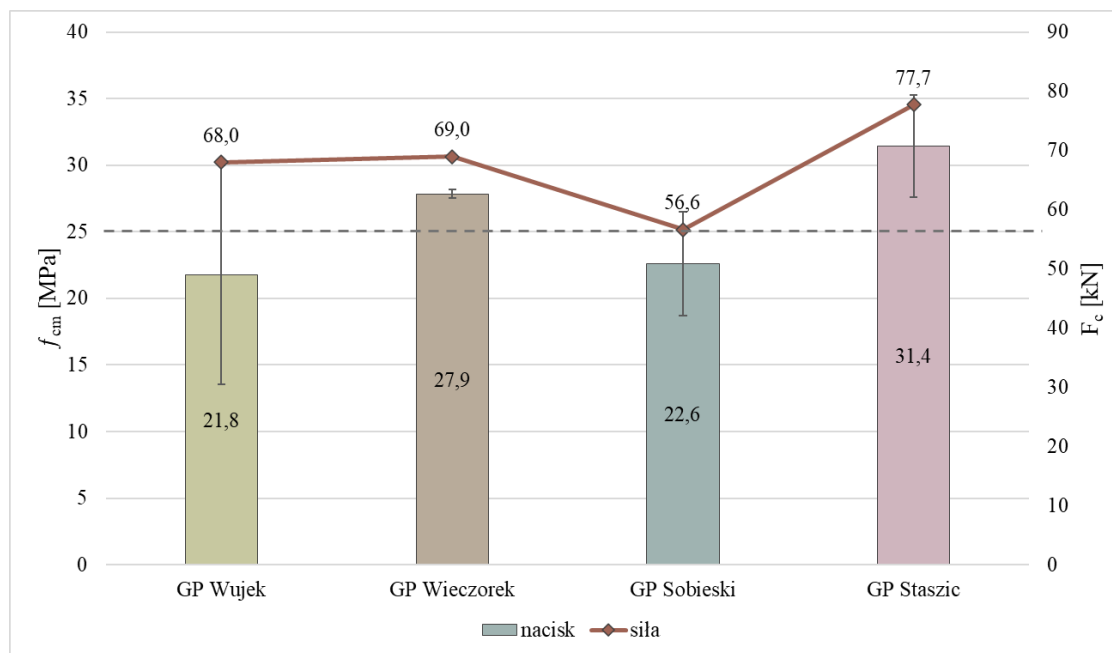


Rysunek 7.1 Wytrzymałość na zginanie i zarejestrowana maksymalna siła niszcząca, geopolimerów wytworzonych z odpadowych surowców wydobywczych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic.

Wytrzymałość na zginanie dla wytworzonych materiałów geopolimerowych z łupków węglowych pochodzących z kopalni Sobieski, Staszic, Wujek i Wieczorek mieści się w przedziale 5,6 MPa do 8,2 MPa. Najwyższe obciążenie zginające odnotowano dla próbki GP Staszic, dla której siła niszcząca wynosiła 4,2 kN. Jednocześnie próbki te charakteryzowały się największą rozbieżnością wyników co wskazuje duże odchylenie standardowe. Pozostałe z materiałów geopolimerowych wykazywały maksymalne wartości siły zginającej w przedziale 3,2-3,4 kN, a odpowiadająca im zarejestrowana przez urządzenie wytrzymałość na zginanie miała wartości od 5,6 MPa do 5,9 MPa. Zarówno GP Sobieski jak i GP Wieczorek uzyskały podobne wartości wytrzymałości na zginanie – 5,9 MPa, natomiast materiał geopolimerowy którego bazą do wytworzenia były skały płonne

z kopalni Wieczorek, wykazał najmniejsze zróżnicowanie wyników wytrzymałości na zginanie, co wskazuje na powtarzalność wyników pod względem właściwości mechanicznych.

Wykres przedstawiający wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie oraz zarejestrowaną maksymalną siłę niszczącą próbkę, zaprezentowano na Rysunku 7.2.



Rysunek 7.2 Wytrzymałość na ściskanie i zarejestrowana maksymalna siła niszcząca, geopolimerów wytworzonych z odpadowych surowców wydobywczych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic.

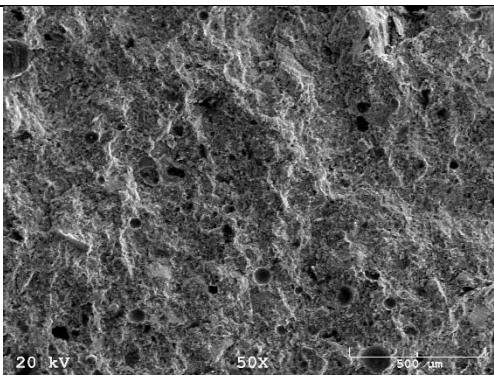
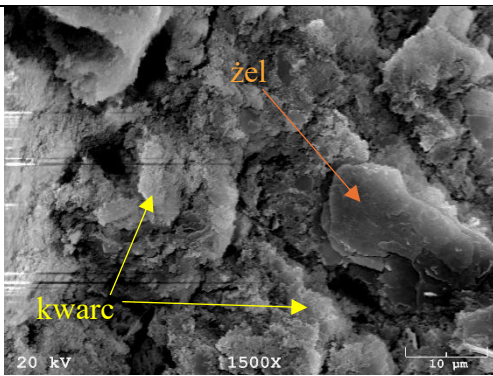
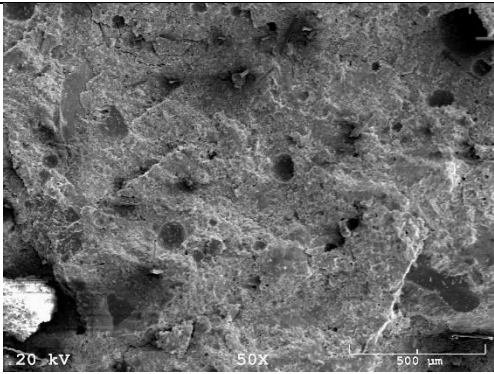
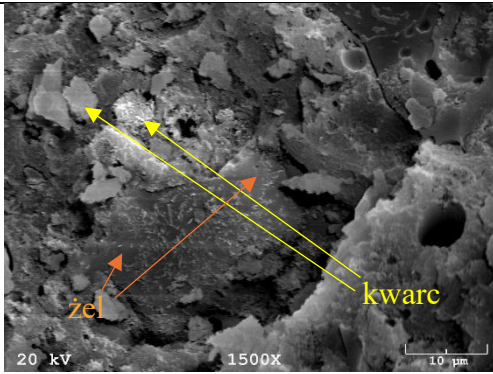
Analiza wyników wytrzymałości na ściskanie wskazuje na zakres wartości maksymalnej siły prowadzącej do zniszczenia próbki od 56,6 kN dla próbki GP Sobieski co odpowiada wartości wytrzymałości na zginanie na poziomie 22,6 MPa, do siły 77,7 kN dla materiałów GP Staszic, co z kolei odpowiada wytrzymałości na zginanie na poziomie 31,4 MPa. Drugą najwyższą wytrzymałość na ściskanie osiągnęły geopolimery na bazie łupka węglowego kopalni Wieczorek – 27,9 MPa, co było wynikiem zarejestrowania maksymalnego obciążenia 69 kN. Ponownie pomiary tej serii próbek charakteryzowały się niskim odchyleniem standardowym, przekładając się na stabilne i powtarzalne wyniki. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej, wytrzymałość na ściskanie jest kluczowym parametrem charakteryzującym zdolność materiału do przenoszenia obciążeń mechanicznych. Dla

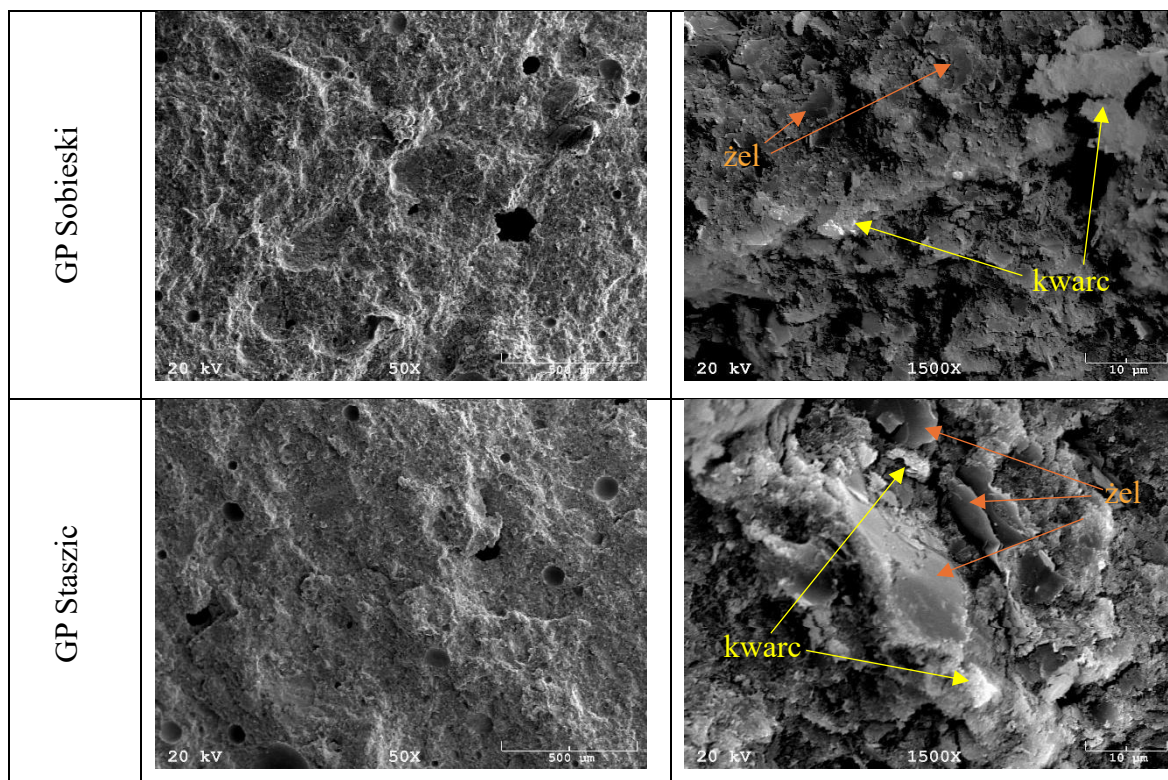
porównania, klasa betonu C25/30 według normy PN-EN 206 [138] charakteryzuje się minimalną wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 25 MPa (dla próbek walcowych).

Na podstawie uzyskanych wyników, materiały geopolimerowe na bazie łupków węglowych z kopalń Staszic i Wieczorek osiągnęły porównywalne lub wyższe wartości wytrzymałości niż konwencjonalne betony klasy C25/30.

Obserwacje na mikroskopie skaningowym powierzchni geopolimerów wytworzonych na bazie prekursorów odpadowych, przedstawiono w Tabeli 7.1.

Tabela 7.1 Obserwacje mikroskopowe powierzchni geopolimerów wytworzonych z odpadowych surowców wydobywczych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic, przy powiększeniach 50×, 1500×

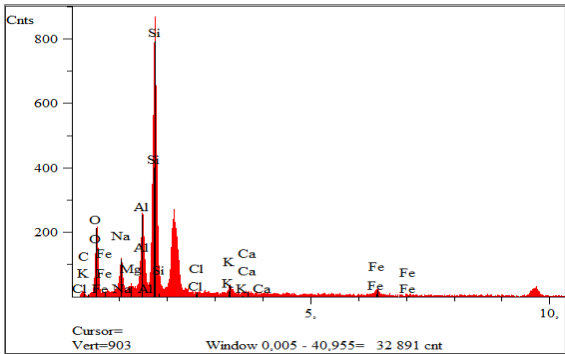
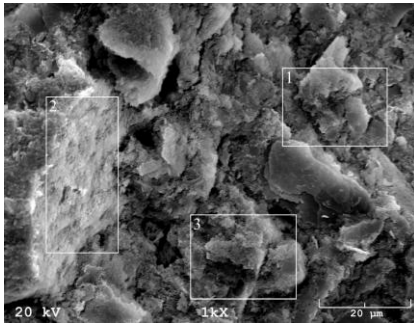
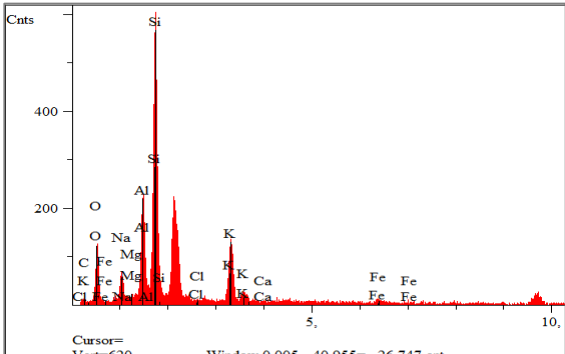
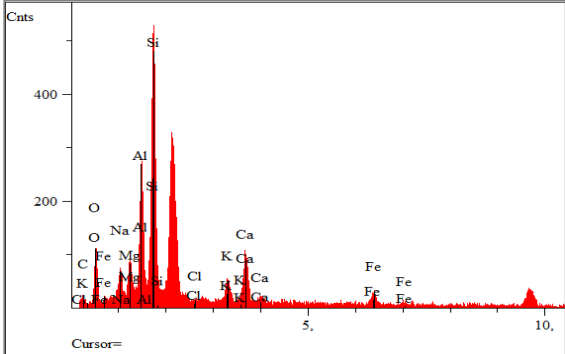
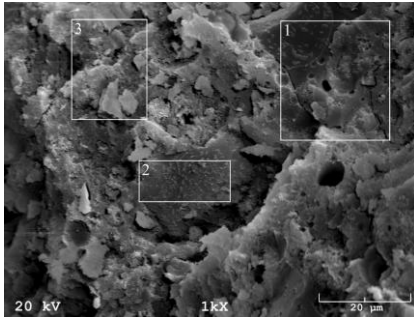
Oznaczenie	Obraz SEM	
	50×	1500×
GP Wujek		
GP Wieczorek		

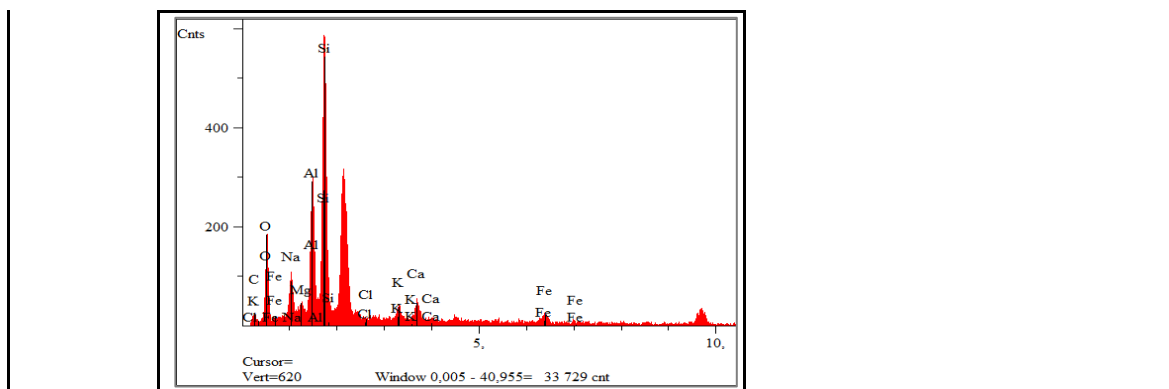


Fotografie, zamieszczone o powiększeniu 50× prezentują ogólną morfologię powierzchni geopolimerów. Wykazują one wyraźną porowatość i zróżnicowane wielkości porów od nanometrycznych do rzędu kilku mikrometrów oraz różnorodnych kształtach. Genezą powstania porów jest najprawdopodobniej silne uwalnianie gazów podczas reakcji geopolimeryzacji, odparowywanie wody w procesie utwardzania oraz niedostateczne zagęszczanie masy. Widoczne pęknięcia oraz rozwarstwianie materiału są prawdopodobnie wynikiem przeprowadzonego wcześniej na próbkach badania po teście wytrzymałości na ściskanie i potwierdzają one, zaobserwowany wcześniej, kruchy charakter przełomów. Powierzchnie przełomów wykazują obszary z większym zagęszczeniem porów i obszary o jednorodnej zwartej strukturze. Z kolei obrazy powierzchni przy powiększeniu 1500× wskazują na zróżnicowaną powierzchnię poszczególnych materiałów i różne przebiegi procesu geopolimeryzacji. Morfologia powierzchni próbki GP Sobieski, zawiera charakterystyczne fragmenty zróżnicowane pod względem wielkości cząstek i nieregularnych aglomeratów. Strefy te również widoczne na obrazach powierzchni GP Wujek, GP Wieczorek oraz GP Staszic mogą świadczyć o niecałkowitym przereagowaniu prekursorów z roztworem alkalicznym. Materiały geopolimerowe na bazie łupków z kopalni Staszic, Wujek i Wieczorek cechują się fragmentami powierzchni gładkiej, jednorodnej blaszkowatej wskazującej na obecność fazy amorficznej N-A-S-H.

Widma intensywności występowania pierwiastków na zaznaczonych obszarach powierzchni badanych geopolimerów, zarejestrowane techniką EDS zaprezentowano w Tabeli 7.2 i Tabeli 7.3. Identyfikacje prowadzono przy powiększeniu obrazu 1000× oraz natężeniu prądu wyjściowego 20 kV.

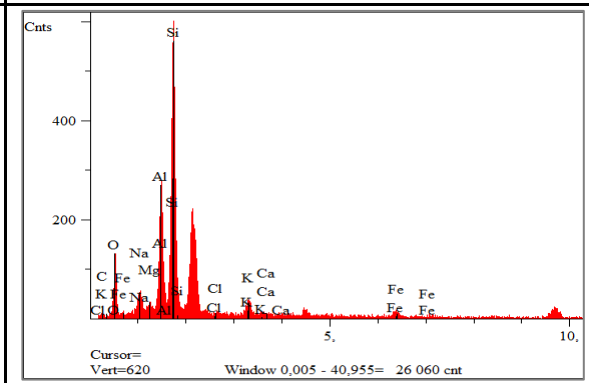
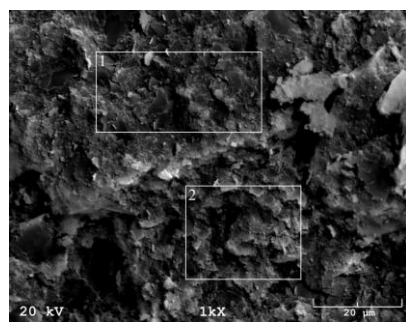
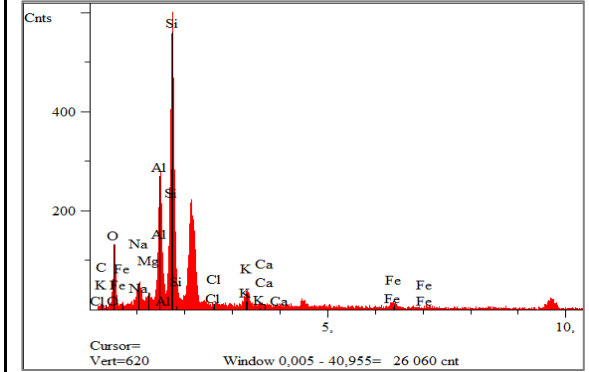
Tabela 7.2 Analiza występowania tlenków na powierzchni obserwowanych geopolimerów GP Wujek i GP Wiczorek, wykonana techniką EDS.

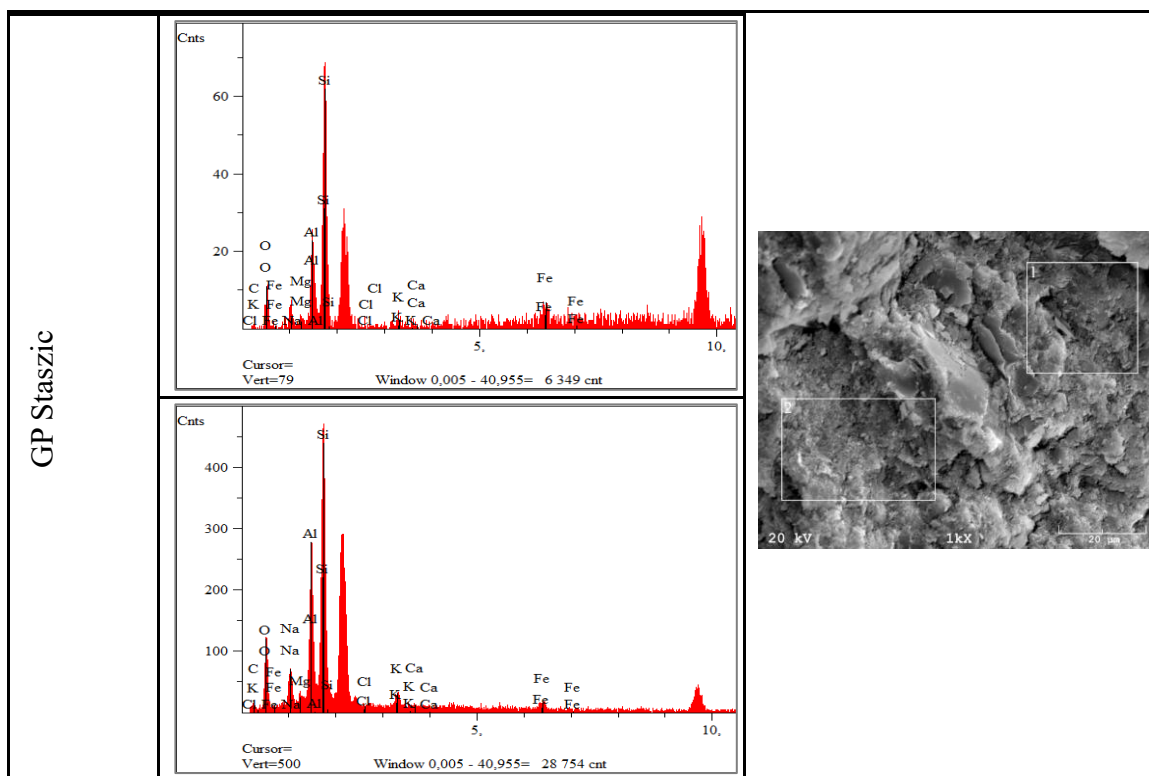
Nazwa materiału	Analiza EDS	Obszary pomiarowe
GP Wujek		
		
GP Wiczorek		



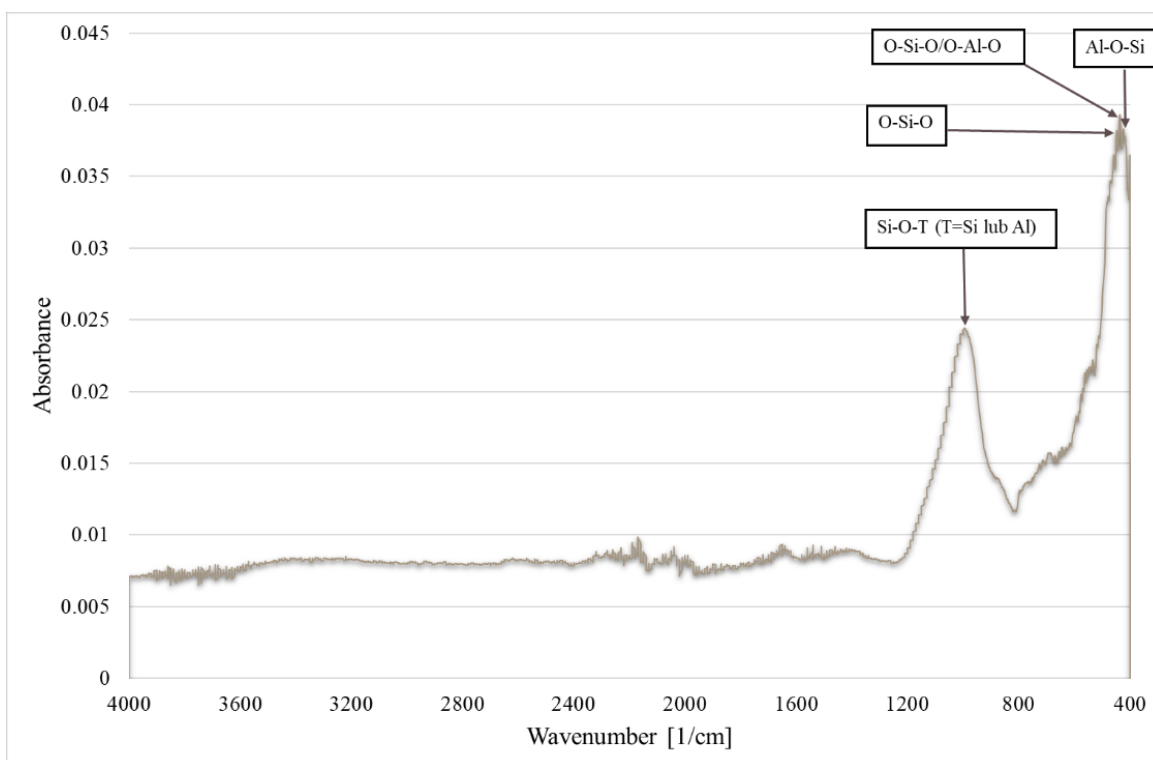
Ocena widm uzyskanych za pomocą spektroskopii dyspersji energii, wskazuje na obecność na powierzchni obserwowanych próbek geopolimerów takich pierwiastków jak: krzem, aluminium, wapń, żelazo, potas i magnez. Pierwiastki te są typowe dla struktury geopolimerowej, tworząc jej mineralny charakter. W każdym z analizowanych geopolimerów wysokie piki odpowiadające Si, Al i Na, oraz blaszkowate, gładkie struktury zaznaczone na zdjęciach z mikroskopu elektronowego punktami pomiarowymi, wskazują na obecność żelu N-A-S-H.

Tabela 7.3 Analiza występowania tlenków na powierzchni obserwowanych geopolimerów GP Sobieski i GP Staszic, wykonana techniką EDS

Nazwa surowca	Analiza EDS	Obszary pomiarowe
GP Sobieski	 Cursor= Vert=620 Window 0,005 - 40,955= 26 060 cnt	 20 kV 1kX 20 μm
	 Cursor= Vert=620 Window 0,005 - 40,955= 26 060 cnt	



Widmo FTIR z przypisaniem grup funkcyjnych występujących w materiale geopolimerowym Wieczorek, prezentuje Rysunek 7.3.



Rysunek 7.3 Widmo FTIR zarejestrowane dla materiału geopolimerowego GP Wieczorek z analizą grup funkcyjnych

Widmo FTIR zarejestrowane dla reprezentatywnej próbki geopolimeru GP Wieczorek charakteryzuje się czterema pasmami grup funkcyjnych obecnymi w materiale. Pasma przypisane do liczby falowej 984 cm^{-1} jest głównym pasmem występującym w geopolimerze przypisanym do drgań Si-O-T, gdzie T może oznaczać Si lub Al [47]. W tym przypadku przesunięcie pasma poniżej liczby falowej 1000 cm^{-1} , sugeruje włączenie do sieci geopolimerowej Al [47]. Pasma zlokalizowane w okolicy liczby falowej 1000 cm^{-1} , wskazuje na drgania typowe dla sieci geopolimerowej i zajście polikondensacji Si-O-Al, co oznacza dobrze rozwiniętą sieć geopolimerową [194]. Niskoczęstotliwościowe pasma zlokalizowane od 450 cm^{-1} do 420 cm^{-1} odpowiadają drganiom zginającym O-Si-O oraz O-Al-O co przekłada się na dobrze rozwiniętą strukturę amorficzną i niską zawartość faz mineralnych w geopolimerze [194]. Na widmie nie obserwuje się pasm w zakresie liczby falowej od 3000 cm^{-1} do 3700 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} , co oznacza brak grupy -OH, niezaabsorbowanej wilgoci i chemicznie związanej wody [115]. Dodatkowo nieobecność intensywnych pików w okolicach $1400\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na brak drgań jonów CO_3^{2-} , co opóźnia degradację materiału przez karbonatyzację [179].

Rysunek 7.4 prezentuje skalę pH, zmierzoną dla wyciągu wodnego podczas badań wymywalności pierwiastków.

Oznaczenie próbki	GP Sobieski	GP Wieczorek	GP Wujek	GP Staszic
pH wyciągu wodnego	10.9	11.0	11.0	11.9

Rysunek 7.4 pH wyciągu wodnego oznaczone w trakcie pomiaru wymywalności pierwiastków z materiałów geopolimerowych wytworzonych na bazie surowców odpadowych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic

Tabela 7.4 z kolei przedstawia uzyskane rezultaty zawartości chemicznej mg/l w eluacie.

Tabela 7.4 Wyniki pomiarów wymywalności pierwiastków i związków chemicznych, wykonanych na materiałach geopolimerowych wytworzonych na bazie surowców odpadowych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic

Pierwiastki	Oznaczenie próbki			
	GP Wujek	GP Wieczorek	GP Sobieski	GP Staszic
	Mg/l			
Sb	< 0,005	< 0,005	0,005	< 0,005
As	0,24	0,08	0,32	1,07
Ba	0,14	0,08	0,23	0,02
Cr	0,02	0,19	0,19	3,96
Cr (VI)	0,02	0,18	0,18	3,9
Zn	0,070	0,041	0,069	0,012
Cd	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0014
Cu	0,007	< 0,005	0,006	< 0,005
Mo	0,12	0,85	0,04	0,41
Ni	< 0,005	< 0,005	0,005	< 0,005
Pb	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Hg	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Se	0,017	0,011	0,011	0,053
Chlorki	5,5	5,5	5,3	45
Fluorki	0,68	0,44	0,55	9,20
Siarczany	194	518	301	398
RWO	18	15	20	31
Substancje	1590	1900	1480	3760
rozpuszczone				
TDS				

Uzyskane wyniki badań wymywalności wskazują, że poziomy chlorków, siarczanów oraz fluorków mieszczą się w granicach dopuszczalności odpadów obojętnych. Dodatkowo wszystkie kluczowe substancje jak stężenia metali ciężkich w eluacie mieszczą się w wartościach dopuszczalnych odcieków dla składowania odpadów innych niż niebezpieczne. Próbką materiału geopolimerowego na bazie odpadu Staszic, wykazuje najwyższe zawartości stężeń substancji w odcieku, takich jak Arsen na poziomie 1,07 mg/l oraz Chrom VI o wartości 3,9 mg/l, spośród pozostałych materiałów. Również ilość

substancji rozpuszczonych przewyższa prawie dwukrotnie wartości wymywalności z pozostałych materiałów odpadowych. Odwołując się do Decyzji Rady Unii Europejskiej 2003/33/WE materiał ten nie spełnia kryteriów dla składowisk odpadów obojętnych.

Pomiary zawartości pierwiastków promieniotwórczych K^{40} , Ra^{226} , Th^{228} oraz obliczone na ich podstawie wartości wskaźników aktywności f_1 i f_2 , przedstawiono w tabeli 7.5.

Tabela 7.5 Wyniki pomiarów promieniotwórczości materiałów geopolimerowych wytworzonych na bazie surowców odpadowych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic

Oznaczenie próbki geopolimeru	Zawartość pierwiastka promieniotwórczego [Bq/kg]			Wartości wskaźników aktywności	
	Potas K^{40}	Rad Ra^{226}	Tor Th^{228}	f_1 [-]	f_2 [Bq/kg]
GP Wujek	690,61 ($\pm$ 45,62)	44,85 ($\pm$ 5,30)	65,58 ($\pm$ 4,72)	0,70 ($\pm$ 0,05)	44,85 ($\pm$ 5,30)
GP Wieczorek	629,15 ($\pm$ 40,51)	28,40 ($\pm$ 3,97)	40,70 ($\pm$ 3,32)	0,5 ($\pm$ 0,04)	28,40 ($\pm$ 3,97)
GP Sobieski	690,37 ($\pm$ 45,52)	43,00 ($\pm$ 5,19)	63,10 ($\pm$ 4,60)	0,69 ($\pm$ 0,05)	43,00 ($\pm$ 5,19)
GP Staszic	488,87 ($\pm$ 53,33)	43,41 ($\pm$ 5,00)	52,61 ($\pm$ 3,97)	0,56 ($\pm$ 0,04)	43,41 ($\pm$ 5,00)

Analizując wyniki pomiarów aktywności radiologicznej, zauważalne jest że wszystkie materiały spełniają warunek dopuszczalności do stosowania na materiały budowlane $f_1 < 1,2$, $f_2 < 240$ Bq/kg. Każdy z analizowanych materiałów osiągnął wartość wskaźnika uwalniania Radonu Rn poniżej 50 Bq/kg, co oznacza niską emisję radioaktywnego gazu do atmosfery. Najniższą wartość wskaźników promieniowania gamma radionuklidów naturalnych (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K) ekspozycji zewnętrznej odnotowano dla geopolimerów na bazie odpadu z kopalni Wieczorek $f_1 = 0,5$ [-]. Obiecujące wyniki bezpieczeństwa chemicznego i radioaktywnego pozwalają wysnuć wnioski na potencjalne wykorzystanie materiałów w przemyśle budowlanym, bez ryzyka stanowienia niebezpieczeństwa użytkowania dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz ochrony środowiska naturalnego.

Proces alkalicznej aktywacji łupków węglowych pochodzących z czterech kopalni KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski i KWK Staszic, umożliwia otrzymywanie



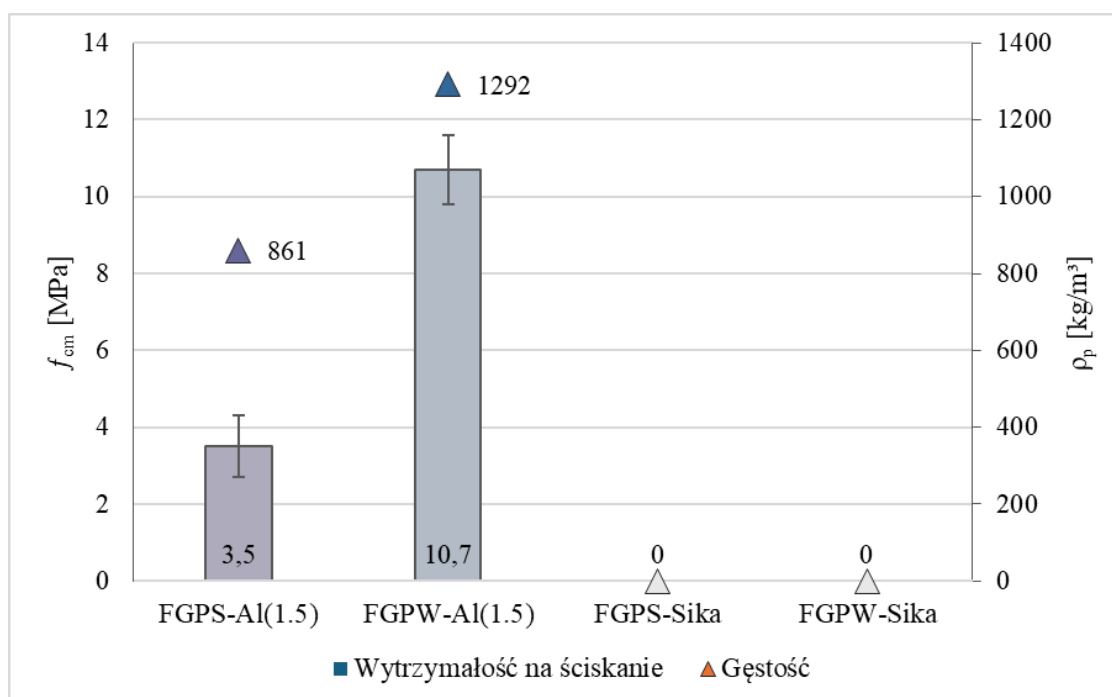
materiałów geopolimerowych o dobrej wytrzymałości mechanicznej. Wykorzystanie odpadu wydobywczego z wymienionych kopalni daje obiecujące rezultaty do zagospodarowania odpadu, z uzyskaniem dobrej wytrzymałości mechanicznej. Wysoka reaktywność aktywowanych termicznie surowców, wynika z odpowiedniego składu mineralnego i obecności amorficznych faz glinokrzemianowych. Te składowe pozwalają uzyskiwać materiały jednorodne chemicznie o bezpiecznych parametrach promieniotwórczości, nie przekraczających dopuszczalnych wartości dla użytkowania. Wyrażna obecność porowatości w strukturze materiałów, wskazuje na potrzebę ulepszenia procesu wytwarzania geopolimerów, ze względu na obniżanie właściwości mechanicznych. Duże odchylenie standardowe przy testach wytrzymałości na ściskanie i wytrzymałości na zginanie dla próbek GP Wujek, GP Sobieski i GP Staszic, może wskazywać na zróżnicowanie składu chemicznego oraz zróżnicowanie w powstałej strukturze materiałów. Zmienność porowatości i typu struktury (amorficzna, półkrystaliczna, krystaliczna) zależy od składu i pochodzenia surowca, nie mniej ważne są warunki procesu wytwarzania jak: temperatura, jednorodność składu chemicznego, odprowadzanie powietrza z masy geopolimerowej, właściwy stosunek Si/Al oraz ilość stabilizujących cząsteczek Na^+ .

Analiza aktywności radiologicznej wykazała, że wszystkie badane materiały spełniają kryteria dopuszczenia do zastosowań budowlanych. Najniższy poziom ekspozycji zewnętrznej na promieniowanie gamma radionuklidów naturalnych odnotowano dla geopolimeru z surowca odpadowego kopalni Wieczorek. Uzyskane wyniki potwierdzają chemiczne i radiologiczne bezpieczeństwo materiałów, wskazując na ich potencjał do bezpiecznego wykorzystania w budownictwie.

Widmo FTIR reprezentatywnej próbki geopolimeru wytworzonego z prekursora skały płonnej z KWK Wieczorek, potwierdza dobrze rozwiniętą, amorficzną strukturę sieci Si-O-Al, brak wilgoci i grup -OH oraz odporność na karbonatyzację, co wskazuje na wysoką stabilność chemiczną materiału.

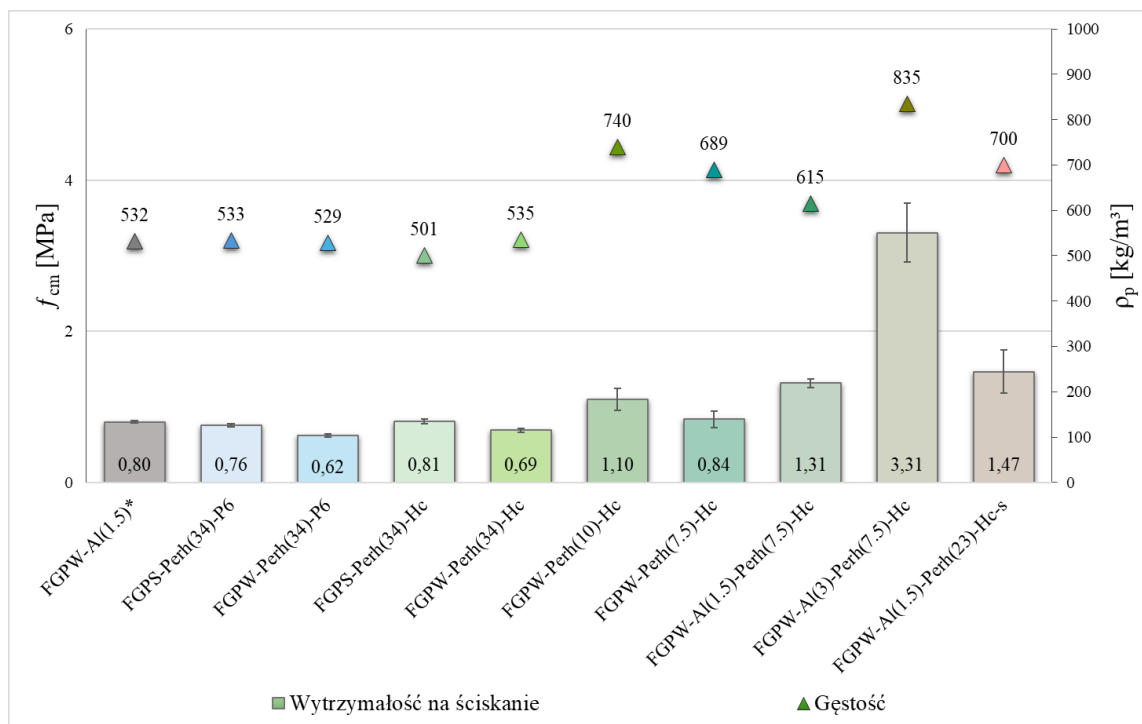
7.3. Wpływ środków porotwórczych na właściwości pianek geopolimerowych

Spienione materiały geopolimerowe wytworzone z wykorzystaniem różnych środków porotwórczych oraz stabilizatorów struktury porowatej, poddano wielu badaniom, analizującym i oceniającym ich właściwości między innymi wytrzymałości mechanicznej, przewodności cieplnej czy składu fazowego. Rysunek 7.5 prezentuje wykres wytrzymałości na ściskanie z oznaczeniem gęstości pianek geopolimerowych wytworzonych z dwóch surowców odpadowych, z użyciem tego samego środka spieniającego.



Rysunek 7.5 Wpływ proszku aluminium i organicznego środka porotwórczego na wytrzymałość na ściskanie i gęstość pozorną geopolimerów wytworzonych z odpadu kopalnianego KWK Staszic i KWK Wieczorek

Wytrzymałość na ściskanie w z oznaczeniem gęstości pozornej spienionych geopolimerów z użyciem różnych środków porotwórczych przedstawiono na Rysunku 7.6.

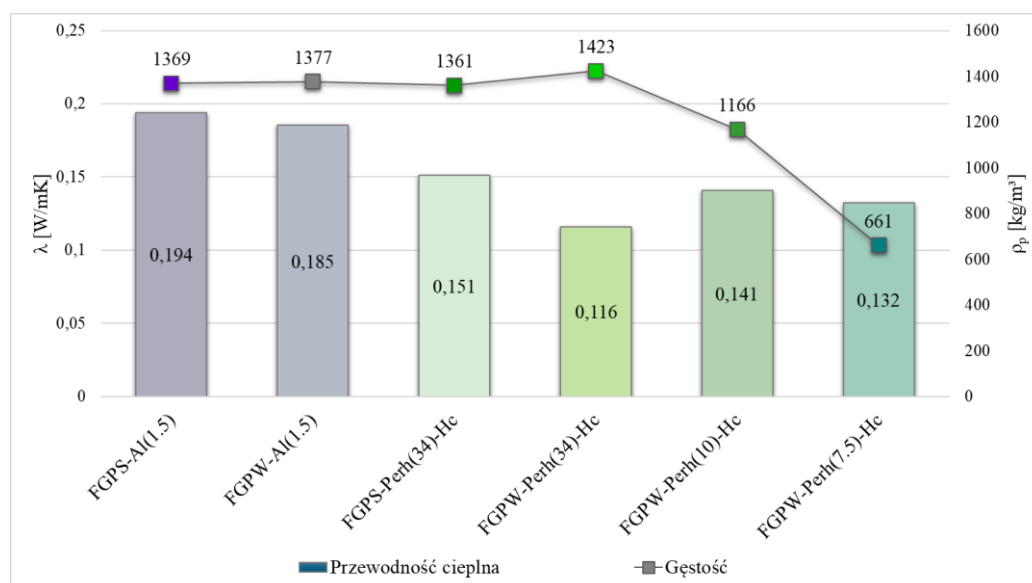


Rysunek 7.6 Wpływ różnych metod i ilości środków porotwórczych na wytrzymałość na ściskanie i gęstość objętościową, spienionych materiałów geopolimerowych na bazie prekursorów z KWK Staszic i KWK Wieczorek

Uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie mieszczą się w zakresie od 0,69 MPa do 10,7 MPa, w zależności od parametrów procesu spieniania, rodzaju i ilości środka porotwórczego, sposobu formowania. Próbkki oznaczone FGPS-Sika i FGPW-Sika, charakteryzowały się bardzo kruchą strukturą, która uniemożliwiła wyjęcie z form, nie niszcząc bryły, w związku z czym nie udało się przeprowadzić pomiarów. Zależność wynikająca z gęstości objętościowej materiału a wytrzymałości na ściskanie nie jest jednoznaczna. Próbkki o gęstości w zakresie od 615 kg/m³ do 740 kg/m³ uzyskały średnie wartości wytrzymałości na ściskanie powyżej 1 MPa. Z kolei spienione materiały geopolimerowe których gęstość objętościowa wynosi od 529 kg/m³ do 661 kg/m³ wykazują wytrzymałość na ściskanie o wartościach poniżej 0,9 MPa. Pomiarzy te wykazują również niskie odchylenie standardowe co wskazuje na jednorodną strukturę materiału w badanych próbkach, stabilność procesu produkcyjnego oraz średnią wytrzymałość, która dobrze prezentuje całą populację próbek. Próbkki aktywowane roztworem alkalicznym w stosunku cieczy do stałej masy l/s=0,49, mające w swoim składzie nadtlenek wodoru zawartości 2,3% masy wszystkich składników, osiągnęły niższe wartości wytrzymałości na ściskanie oraz najniższą gęstość objętościową – 535 kg/m³. Podobne wartości gęstości materiałów wskazują na stabilizację procesu porotwórczego w matrycy geopolimerowej niezależnie od zastosowanego środka stabilizującego. Materiały, których wytrzymałość na ściskanie

wynosi 3,31 MPa (FGPW-Al(3)-Perh(7.5)-Hc) i 3,5 MPa (FGPS-Al(1.5)) odznaczają się gęstością odpowiednio 835 kg/m³ i 861 kg/m³. Obydwa materiały na bazie różnych łupków węglowych zawierają w swoim składzie proszek aluminium w różnych ilościach, dodatkowo materiał gdzie prekursorem jest odpad wydobywczy Wieczorek, zawiera w swoim składzie nadtlenek wodoru jako spieniający środek towarzyszący. Wysoka wartość wytrzymałości na ściskanie przy względnie niskiej gęstości wskazuje na korzystny efekt współdziałania środków spieniających zastosowanych w matrycy geopolimeru [195]. Najwyższą wartość wytrzymałości oraz gęstości uzyskano dla materiału FGPW-Al(1.5) – 10,7 MPa, przy gęstości wynoszącej 1292 kg/m³. Wysoki wynik wytrzymałości na ściskanie wynika z większej ilości materiału stałego w jednostce objętości, mniejszej porowatości i równomiernym jej rozmieszczeniu. Natomiast próbka o takim samym składzie prekursora i ilości proszku aluminium, gdzie stosunek aktywatora alkalicznego do fazy stałej wynosił 0,4 osiągnęła wytrzymałość 0,8 MPa i gęstość 661 kg/m³. Zasadniczym aspektem mającym wpływ na różnice w wynikach wytrzymałości na ściskanie spienionych sześciątów geopolimerowych FGPW-Al(1.5) i FGPW-Al(1.5)* był sposób przygotowania próbek do badań. Próbki o najwyższej wytrzymałości – 10,7 MPa zostały wycięte z większego bloku geopolimerowego do wymaganych pomiarów kształtów i wymiarów, natomiast próbki o wytrzymałości 0,8 MPa zostały odlewane bezpośrednio do form o końcowych wymiarach elementów.

Wyniki pomiarów współczynnika przewodności cieplnej oraz gęstość pozorną próbek poddanych badaniu, przedstawia Rysunek 7.7.

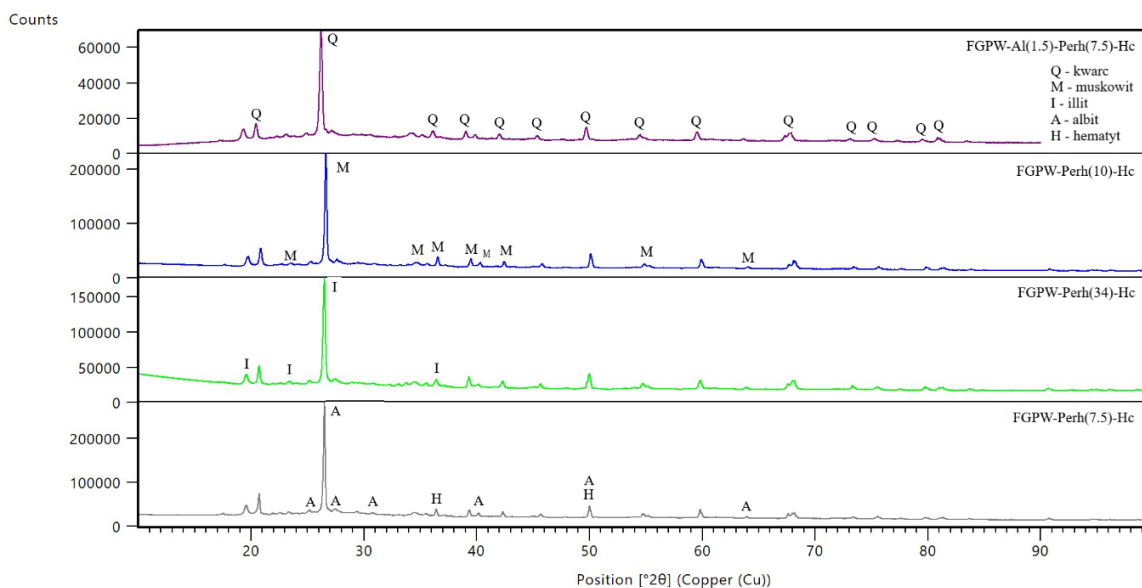


Rysunek 7.7 Współczynnik przewodzenia ciepła λ w funkcji gęstości objętościowej spienionych geopolimerów na bazie odpadów kopalnianych KWK Staszic i KWK Wieczorek



Współczynnik przewodności cieplnej próbek wykazuje wyraźną zależność od gęstości objętościowej spienionych materiałów geopolimerowych. Niższa gęstość skutkuje niższą przewodnością cieplną, co potwierdza rolę struktury porowatej w ograniczaniu transportu ciepła. Materiały, dla których środkiem spieniającym jest nadtlenuk wodoru, osiągają niższe wartości współczynnika przewodności cieplnej w zależności od ilości spieniacza. Próbkę na bazie skały płonnej Wieczorek, które w swoim składzie posiadają nadtlenuk wodoru o stężeniu 35% w ilości 7,5%, osiągnęły najniższą gęstość oraz niski współczynnik przewodności cieplnej – 0,132 W/(mK), co może wynikać z korzystnego uformowania drobnej i zamkniętej porowatości. Najwyższe wyniki współczynnika przewodności cieplnej osiągnęły próbki w których środkiem spieniającym był proszek aluminium. Materiał na bazie surowca odpadowego Staszic uzyskał najwyższy współczynnik przewodności cieplnej – 0,194 W/mK przy gęstości 1369 kg/m³, niewiele różniący się wynik pomiaru uzyskał spieniony materiał Wieczorek – 0,185 W/mK dla gęstości wynoszącej 1377 kg/m³. Pianki geopolimerowe z prekursorem surowca z kopalni Staszic, uzyskiwały wyższe wartości parametru λ , w porównaniu do swoich odpowiedników na bazie materiału kopalnianego Wieczorek. Wskazuje to na istotny wpływ rodzaju prekursora na efektywność izolacyjną materiału oraz mniej efektywną strukturę porowatą, przy większym udziale zbitej stałej struktury. Próbką odbiegającą od ogólnego trendu niższego współczynnika przewodności cieplnej wraz ze zmniejszającą się gęstością materiału, jest FGPW-Perh(34)-Hc, która posiada najniższy współczynnik $\lambda = 0,116$ W/mK, jednocześnie posiadając najwyższą gęstość 1423 kg/m³. Odstępstwo od typowej zależności może być związane z obecnością drobnych zamkniętych porów ograniczających przewodzenie ciepła.

Dyfraktogramy spienionych materiałów geopolimerowych porównujących różne zawartości nadtlenuku wodoru r-r 35% oraz materiał wytworzony mieszaną metodą chemiczną z dodatkiem proszku aluminium, przedstawiono na Rysunku 7.8.

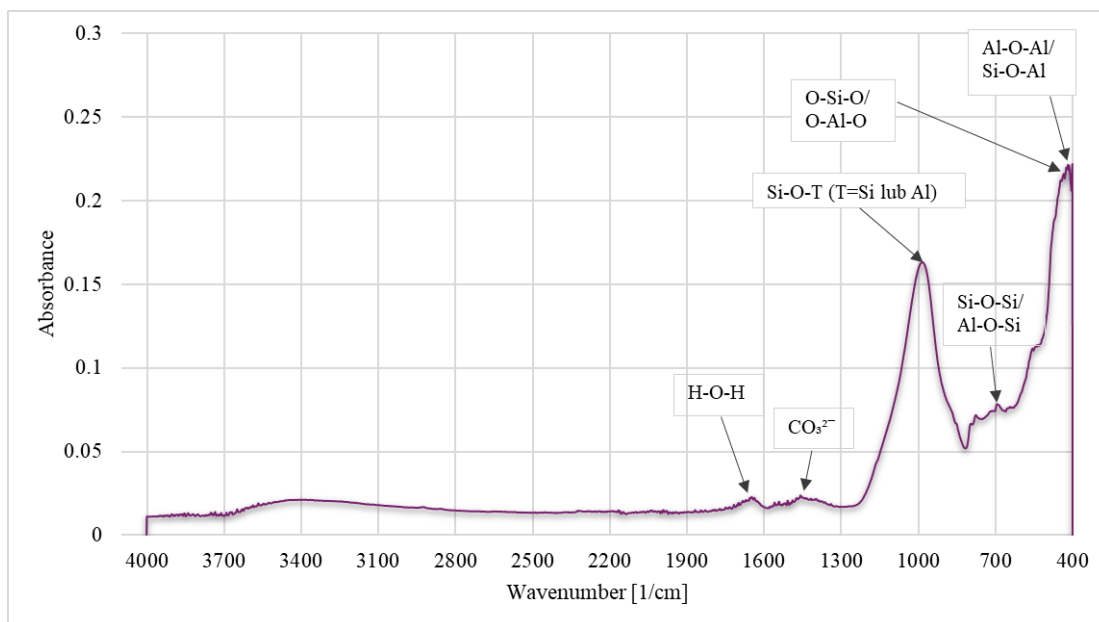


Rysunek 7.8 Dyfraktogramy spienionych geopolimerów, zarejestrowane techniką XRD

Analiza porównawcza widm sygnałów dyfrakcyjnych wskazuje na zbieżność mikrostruktury pianek geopolimerowych, również z wysokim podobieństwem do surowca z którego zostały wytworzone. Wyraźnie obecna we wszystkich próbkach jest faza amorficzna, objawiająca się przez wysokie tło pod refleksami dyfrakcyjnymi. Liczba zliczeń maleje wraz z rosnącą zawartością H_2O_2 , najniższe intensywności odcień dyfrakcyjnych zarejestrowano dla materiału do którego wprowadzono dwa środki spieniające. Widmo próbki FGP-Al(1.5)-Perh(7.5)-Hc charakteryzuje się obecnością „garbu dyfrakcyjnego” w zakresie $20^\circ - 30^\circ$ (2θ), co wskazuje nieuporządkowaną strukturę krystaliczną. Szeroki pik dyfrakcyjny we wszystkich analizowanych dyfraktogramach w pobliżu kąta $2\theta \approx 25^\circ - 30^\circ$ jest typowy dla występowania fazy kwarcu $2\theta \approx 26,6^\circ$ (główny silny pik) co odpowiada płaszczyźnie (0 1 1) parametr sieciowy tej płaszczyzny $d = 3,348 \text{ \AA}$, natomiast w tym położeniu kątowym mogą występować również illit, muskowit i albit o równie dużej intensywności. Refleksy dyfrakcyjne dla kwarcu pojawiają się również przy kątach $2\theta \approx 20,8^\circ$ oraz wiele pików w zakresie $2\theta \approx 36,4^\circ$ do $2\theta \approx 90,6^\circ$, spośród których najintensywniejsze to $2\theta \approx 50^\circ$, $2\theta \approx 59,8^\circ$ oraz $2\theta \approx 68^\circ$ (nr karty katalogowej 01-075-8320). Pozostałe fazy krystaliczne pojawiające się w spienionym surowcu odpadowym z KWK Wieczorek, które również zostały zidentyfikowane w kalcynowanym prekursorze to: illit, kąty $2\theta \approx 19,5^\circ$, $2\theta \approx 23,5^\circ$, $2\theta \approx 36,5^\circ$, muskowit w szerokim zakresie kątów od $2\theta \approx 23,8^\circ$ do $2\theta \approx 42,3^\circ$ oraz wyraźny pik $2\theta \approx 55,7^\circ$ i $2\theta \approx 65^\circ$ (nr karty katalogowej z bazy ICDD 00-058-2034). Nową fazą która powstała w materiale geopolimerowym jest

niskotemperaturowy albit, który może krystalizować wtórnie z matrycy geopolimerowej przy dużej mobilności jonów Na^+ , w obecności glinu z fazy amorficznej oraz krzemu. Na analizowanym dyfraktogramie występuje przy kątach $2\theta \approx 25,5^\circ$, w zakresie kątowym od $2\theta \approx 27,8^\circ$ (wysoka intensywność) do $2\theta \approx 31,6^\circ$, $2\theta \approx 40^\circ$ oraz $2\theta \approx 50^\circ$ $2\theta \approx 64^\circ$ (nr karty katalogowej 04-007-5007). Ostatnią fazą, która została zidentyfikowana jest hematyt, jego obecność zaznaczono dla kątów $2\theta \approx 36,5^\circ$ oraz $2\theta \approx 50^\circ$.

Zarejestrowane widmo długości fali wiązań chemicznych dla materiału FGPW-Perh(10)-Hc wykonane spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera, przedstawiono na Rysunku 7.9.



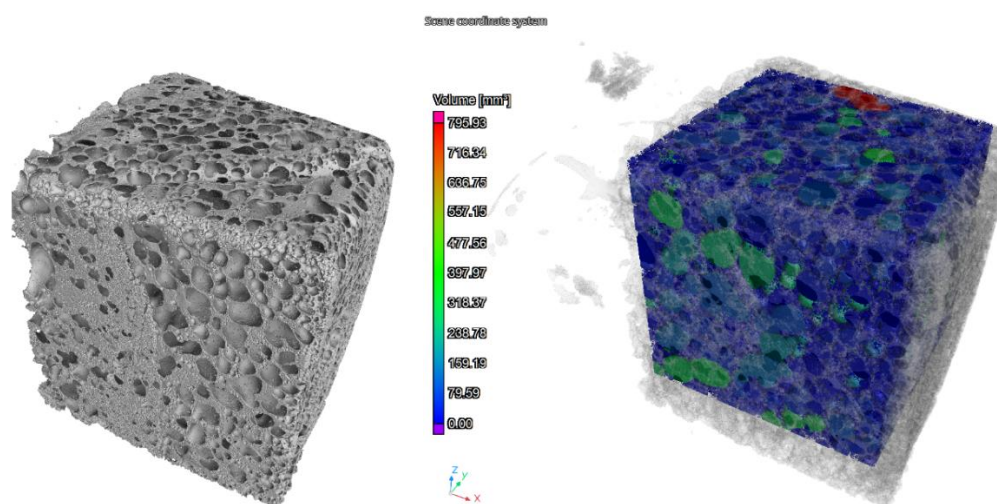
Rysunek 7.9 Widmo FTIR próbki FGPW-Perh(10)-Hc

Widmo FTIR reprezentatywnej próbki spienionego geopolimeru FGPW-Perh(10)-Hc zawiera informację o pasmach grup funkcyjnych wskazując na obecność materiałów nieorganicznych z wyraźnymi drganiami w zakresie niskich liczb falowych (od 400 cm^{-1} do 1000 cm^{-1}). Szerokie silne pasmo z dominującym pikiem występującym w zakresie liczb falowych 980 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym Si-O-T, gdzie T może odpowiadać Si lub Al, jest kluczowy dla potwierdzenia prawidłowej (amorficznej) struktury geopolimerowej [47]. Pik w okolicy $900\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ oznacza zastąpienie Si w sieci Al (Si-O-Al). Pasmo może się zmieniać w zależności od stosunku Si/Al [194]. Drgania zginające Si-O-Si/Al-O-Si, występujące w okolicy liczb falowych $750\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ stanowią strukturalne

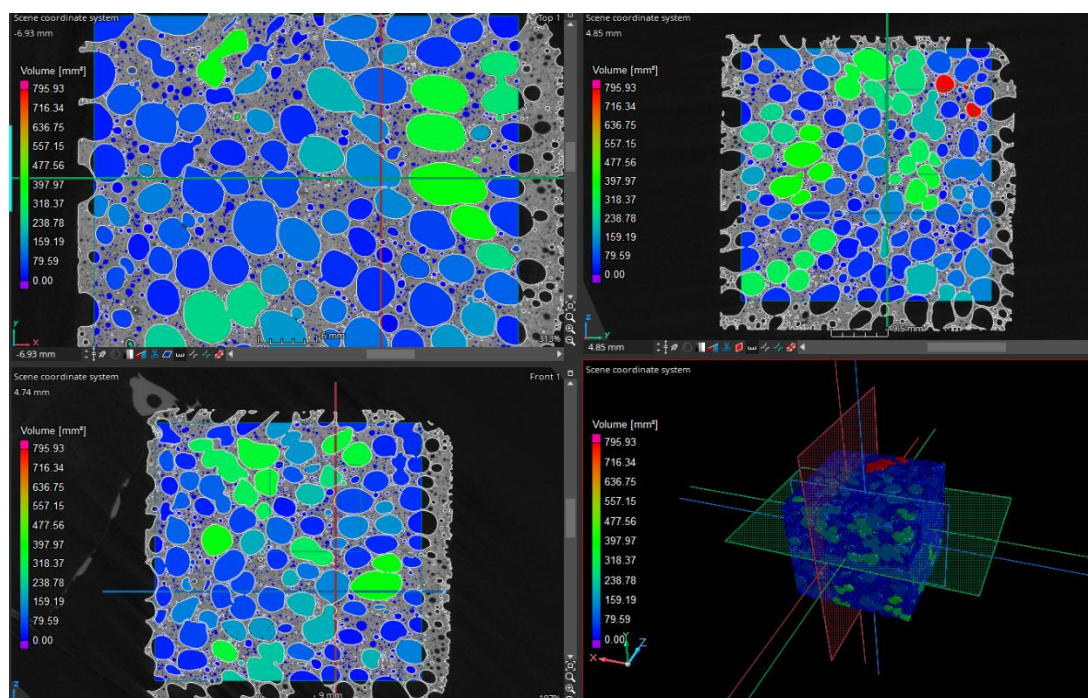
wiązania w matrycy geopolimerowej, zawierające informacje również o nieprzereagowanych składnikach skały płonnej, jak kwarc [196]. Pasma widoczne w zakresie liczb falowych $450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ charakteryzowane są jako drgania zginające Al-O-Si/O-Al-O obecne w amorficznych i częściowo krystalicznych krzemianach, budujące szkielet geopolimerowy o strukturze tetraedrów [197]. Poniżej liczb falowych 450 cm^{-1} pasma odpowiadają drganiom Al-O-Al oraz Si-O-Al, które interpretowane są jako deformacje niekrystalicznej struktury. Średnie pasmo znajdujące się w zakresie $1450\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ interpretowane jest jako drgania symetryczne rozciągające CO_3^{2-} , będące produktem reakcji $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ [179].

Słaby pik znajdujący się w okolicy 1600 cm^{-1} przypisuje się drganiom zginającym H-O-H, których sygnał w widmie FTIR odpowiada za wodę międzycząsteczkową [115], [197].

Wygląd zewnętrzny uzyskany techniką skanowania za pomocą mikrotomografii komputerowej, rozkład porowatości oraz wygląd porów różnych płaszczyzn przekroju, reprezentatywnej spienionej próbki geopolimeru FGPW-Perh(10)-Hc prezentują Rysunek 7.10 oraz 7.11.



Rysunek 7.10 Obraz próbki uzyskany za pomocą skanera mikroCT a) skan całej próbki, b) zaznaczenie obszarów porowatości



Rysunek 7.11 Obrazy mikrotomograficzne spienionego geopolimeru wytworzonego przy użyciu H_2O_2 jako środka spieniającego

Tabela 7.6 Zestawienie informacji uzyskanych z analizy mikroCT spienionego geopolimeru

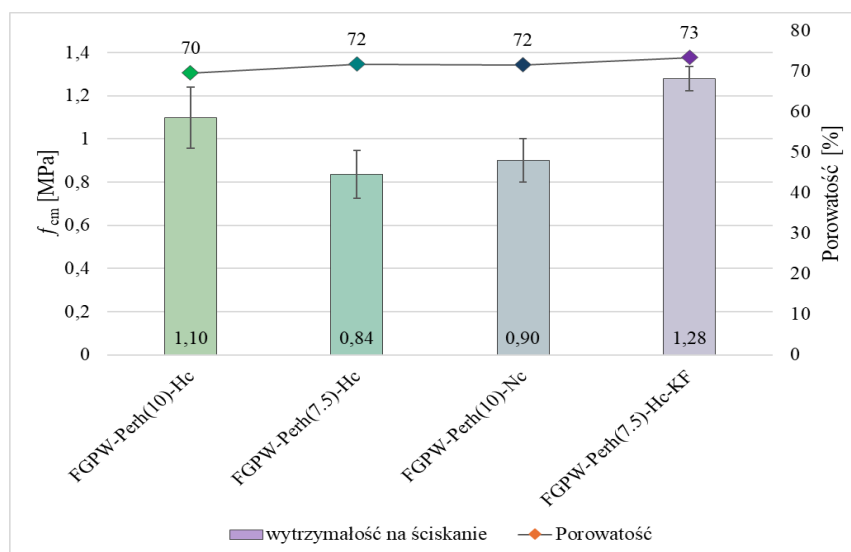
Kategoria danych	Wynik
Objętość materiału [mm^3]	1268,98
Objętość porów [mm^3]	2008,73
Porowatość [%]	61,29

Tabela 7.6 przedstawia informacje uzyskane w wyniku przeprowadzonej mikrotomografii komputerowej i analizy, przy wykorzystaniu oprogramowania myVGL. Objętość defektów w spienionym materiale FGPW-Perh(10)-Hc wynosi $2008,73 \text{ mm}^3$. Pory o najmniejszej objętości $>79,59 \text{ mm}^3$, stanowią bardzo duży udział w badanej próbce, podobnie jak ilość porów o objętości z zakresu $397\text{--}477 \text{ mm}^3$. W materiale występuje obszar makroporowatości o objętości porów około 795 mm^3 , stanowi on niewielki fragment w stosunku do całości badanego przedmiotu. Pory w materiale przyjmują kształt od kulistego po eliptyczny i nieregularny. Charakterystyczne są pory zarówno otwarte jak i zamknięte z przewagą porowatości zamkniętej. Zauważalne jest połączenie ze sobą kilku pustek powstałych na skutek uwalniania gazu O_2 . Całkowita porowatość przebadanego materiału wynosi 61,29%, co jest porównywalne z innymi badaniami.

Zastosowanie perhydrolu w odpowiednim stężeniu pozytywnie wpływa na proces spieniania, lecz jego nadmiar może prowadzić do zbyt luźnej struktury. Najlepsze rezultaty wytrzymałości na ściskanie uzyskuje się przy kombinacji środków spieniających: proszku aluminium i nadtlenu wodoru o stężeniu 35%. Kombinacja chemicznych speniaczy (H_2O_2 , Al) ze stabilizatorami strukturalnymi pozwala na kontrolę struktury porowatej. Połączenie różnych mechanizmów spieniania skutkuje porowatą strukturą, sprzyjającą korzystnemu stosunkowi wytrzymałości do gęstości. Mniejsza ilość roztworu alkalicznego w stosunku do masy składnika stałego, wpływa niekorzystnie na przebieg procesu spieniania. Przebieg procesu przygotowania próbek do badań, pełni istotny element w otrzymanych wynikach wytrzymałości na ściskanie oraz gęstości. Skala produkcji i sposób formowania spienionych geopolimerów wpływa na jednorodność struktury, porowatość i końcowe wyniki wytrzymałości mechanicznej. Przewodność cieplna pianek geopolimerowych zależna jest od gęstości, charakteru porowatości, sposobu spieniania, rodzaju prekursora oraz ilości aktywatora alkalicznego. Hydroksyetyloceluloza nie wpływa na formowanie się faz krystalicznych, w związku z czym jest dobrym stabilizatorem piany.

7.4. Właściwości spienionych materiałów geopolimerowych wzmocnianych dodatkami naturalnymi.

Rysunek 7.12 przedstawia wpływ dodatków naturalnych na właściwości mechaniczne oraz fizyczne spienianych perhydrole m materiałów geopolimerowych.



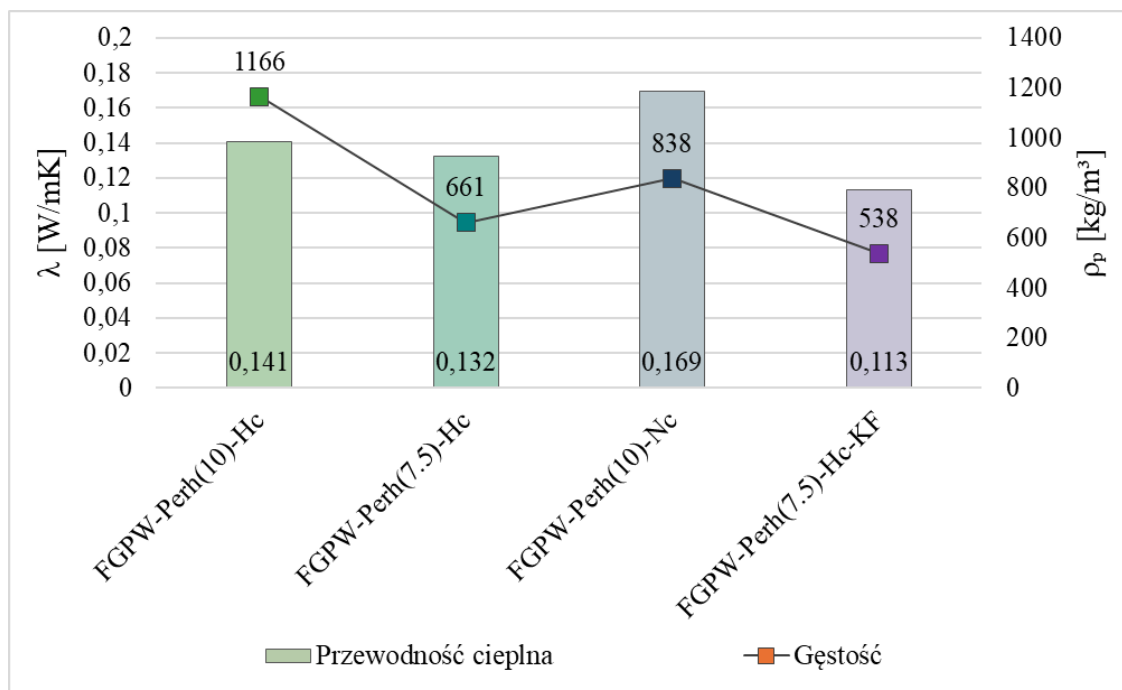
Rysunek 7.12 Wpływ dodatków naturalnych na wytrzymałość na ściskanie i porowatość materiałów geopolimerowych wytworzonych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru r-r 35%, na bazie prekursora z KWK Wieczorek



Wysokoporowate materiały geopolimerowe z dodatkiem naturalnych cząsteczek i włókien osiągają porowatość na poziomie powyżej 70% przy zakresie średniej wytrzymałości na ściskanie od 0,90 MPa do 1,28 MPa. Próbki referencyjne o zawartości spieniacza 7,5% oraz 10% w odniesieniu do ilości składnika surowca osiągnęły wytrzymałość na ściskanie o wartości odpowiednio 0,84 MPa i 1,10 MPa przy porowatości na poziomie 73% i 70%. Ogólna tendencja wpływu porowatości na wytrzymałość mechaniczną jest typowa dla materiałów z rodzaju porowatych wraz ze wzrostem porowatości spada wytrzymałość mechaniczna. Trend ten odwraca się w przypadku zastosowania włókien konopnych, które powodują wzmocnienie struktury materiału, przy jednocześnie wysokiej porowatości. Próbki te charakteryzują się stabilnością wyników wskazując na jednorodną strukturę w każdej badanej partii.

Zastosowanie celulozy nanokrystalicznej jako dodatku do spienionego geopolimeru, nie wpływa korzystnie na wytrzymałość na ściskanie. Powoduje obniżenie wytrzymałości przy zaledwie 2-procentowej różnicy w porowatości w odniesieniu do próbki referencyjnej. Materiał referencyjny zawierający w swoim składzie hydroksyetylocelulozę FGPW-Perh(10)-Hc lepiej zachowuje właściwości mechaniczne, niż materiał w którym zastosowano celulozę nanokrystaliczną. Wykorzystanie środka spieniającego w mniejszej ilości (7.5%) wpływa na obniżenie wytrzymałości na ściskanie w stosunku do próbki z wyższą zawartością środka porotwórczego o 24%. Dodatek włókien konopnych zmienia ten trend na korzyść wzrostu wytrzymałości na ściskanie, przy zastosowaniu niewielkiej ilości nadtlenu wodoru o stężeniu 36%.

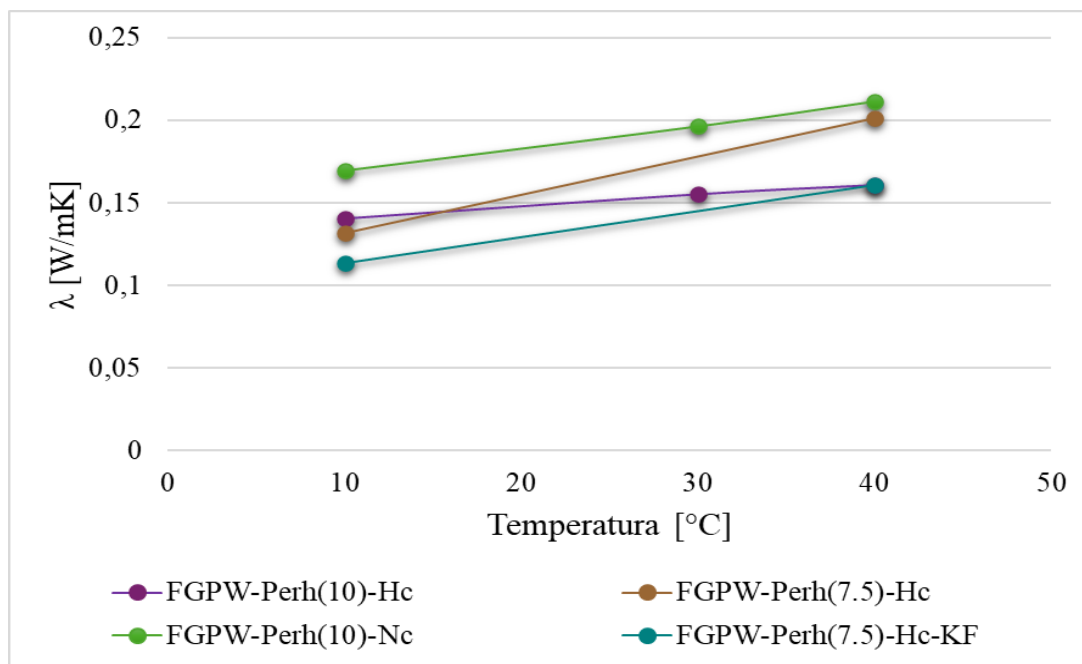
Wpływ dodatków naturalnych: włókna konopnego i celulozy nanokrystalicznej, na współczynnik przewodności cieplnej i gęstość pozorną spienionych materiałów, przedstawiono na Rysunku 7.13.



Rysunek 7.13 Wpływ dodatków naturalnych na współczynnik przewodności cieplnej i gęstość pozorną materiałów geopolimerowych wytworzonych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru r-r 35%, na bazie prekursora z KWK Wieczorek

Współczynnik przewodności cieplnej mieści się w zakresie 0,113 W/(mK) do 0,169 W/mK przy gęstości spienionych płyt geopolimerowych poddanych badaniom od 538 kg/m³ do 1166 kg/m³. Najniższy parametr λ uzyskała próbka wzmacnia włóknem konopnym, również przy najniższej gęstości – 538 kg/m³. Najwyższy współczynnik przewodności cieplnej zmierzono dla materiału zawierającego nanocelulozę krystaliczną 0,169 W/(mK) dla gęstości 838 kg/m³, z kolei próbka referencyjna z tą samą ilością środka porotwórczego uzyskała współczynnik = 0,141 W/(mK) przy gęstości 1166 kg/m³. Wskazuje to na lepszy rozkład porowatości w próbce o wyższej gęstości i większej ilości porów zamkniętych.

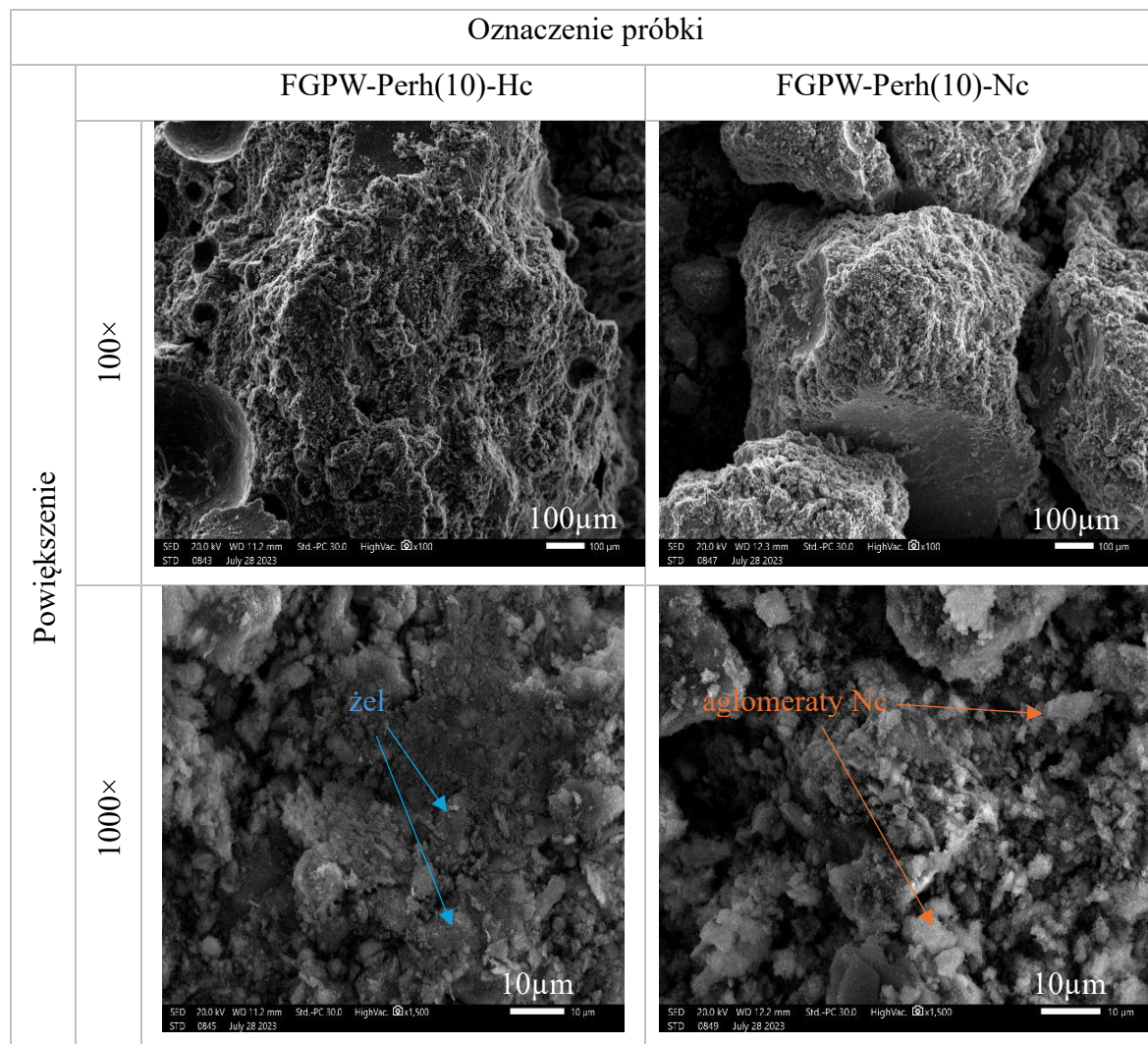
Wpływ temperatur w zakresie od 10 °C do 40 °C na współczynnik przewodności cieplnej λ zaprezentowano na Rysunku 7.14.



Rysunek 7.14 Współczynnik przewodności cieplnej w funkcji temperatury spienionych materiałów geopolimerowych wytworzonych na bazie odpadu kopalnianego z KWK Wieczorek, z dodatkiem naturalnych środków wzmacniających

Pomiary współczynnika przewodności cieplnej w zakresie temperatur od 10 °C do 40 °C wskazują wzrost wartości współczynnika λ wraz ze wzrostem temperatury, co jest zjawiskiem typowym dla porowatych materiałów termoizolacyjnych. Najniższe wartości przewodności cieplnej odnotowano dla próbki FGPW-Perh(7.5)-Hc-KF, która w temperaturze 10 °C osiągnęła $\lambda = 0,11$ W/(mK), a w temperaturze 40 °C nie przekroczyła 0,16 W/(mK). Próbka FGPW-Perh(10)-Nc wykazała najwyższą przewodność cieplną osiągając wartość współczynnika $\lambda = 0,21$ W/mK w temperaturze 40 °C. Próbka spieniana 10% zawartością nadtlenu wodoru bez dodatków wzmacniających wykazuje średni poziom przewodności cieplnej $\lambda = 0,16$ W/(mK) w temperaturze 40 °C, co przekłada się na lepszy wynik niż dla materiału z dodatkiem nanokrystalicznej celulozy. Z kolei próbka o mniejszym dodatku środka spieniającego uzyskała wyższą przewodność cieplną na poziomie od 0,13 W/(mK) dla temperatury 10 °C do 0,21 W/(mK) w temperaturze 40 °C.

Fotografie powierzchni geopolimerów z dodatkami celulozy w dwóch wariantach chemicznych zarejestrowane na elektronowym mikroskopie skaningowym, zaprezentowano na Rysunku 7.15 przy powiększeniach 100× i 1500×.



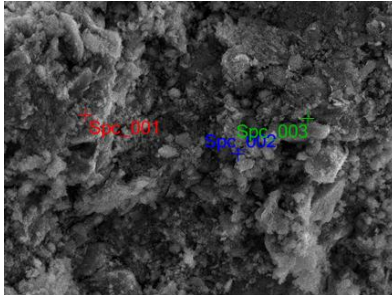
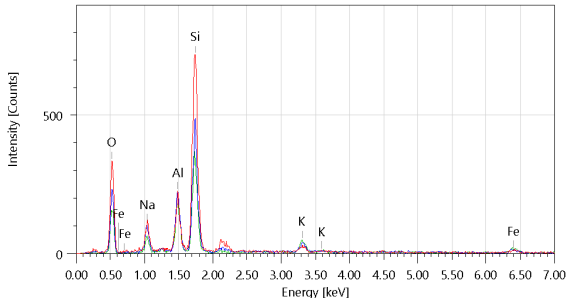
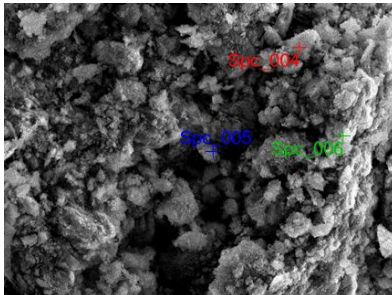
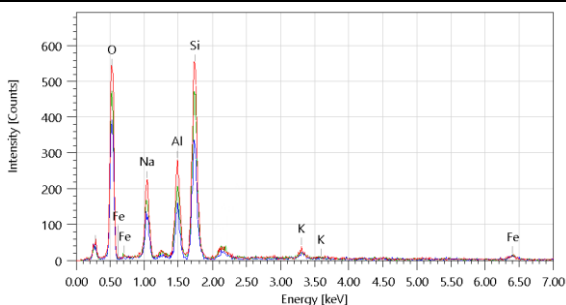
Rysunek 7.15 Morfologia powierzchni próbek, uzyskana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla materiałów FGPW-Perh(10)-Hc i FGPW-Perh(10)-Nc, przy powiększeniach 100× i 1000×

Obrazy zarejestrowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego pozwalają na ocenę morfologii powierzchni analizowanych materiałów. Materiał FGPW-Perh(10)-Hc bez dodatku nanocelulozy charakteryzuje się dużym rozwinięciem powierzchni ze względu na obecność licznych rozproszonych porów. Zdjęcie materiału z dodatkiem nanocelulozy krystalicznej przy powiększeniu 100× obrazuje heterogeniczną, wielofazową strukturę z wyraźną chropowatością powierzchni. Chropowatość może być, skutkiem obecności nanocząstek, które uległy aglomeracji lub częściowemu rozproszeniu w matrycy.

Zauważalne są nieregularne i szorstkie krawędzie wskazujące na kruchą fazę geopolimerową z porowatą warstwą zewnętrzną. Nanoceluloza o zbyt małej wielkości cząstek, może tworzyć aglomerację cząstek, zwiększając w ten sposób kruchość materiału [120].

Widma intensywności występowania pierwiastków oraz zawartość tlenków tworzonych przez te pierwiastki, na powierzchni spienionych geopolimerów zarejestrowane techniką EDS zaprezentowano w Tabeli 7.7. Identyfikacje prowadzono w zaznaczonych punktach powierzchni badanych materiałów, przy powiększeniu $1000\times$ i natężeniu prądu wyjściowego 20 kV.

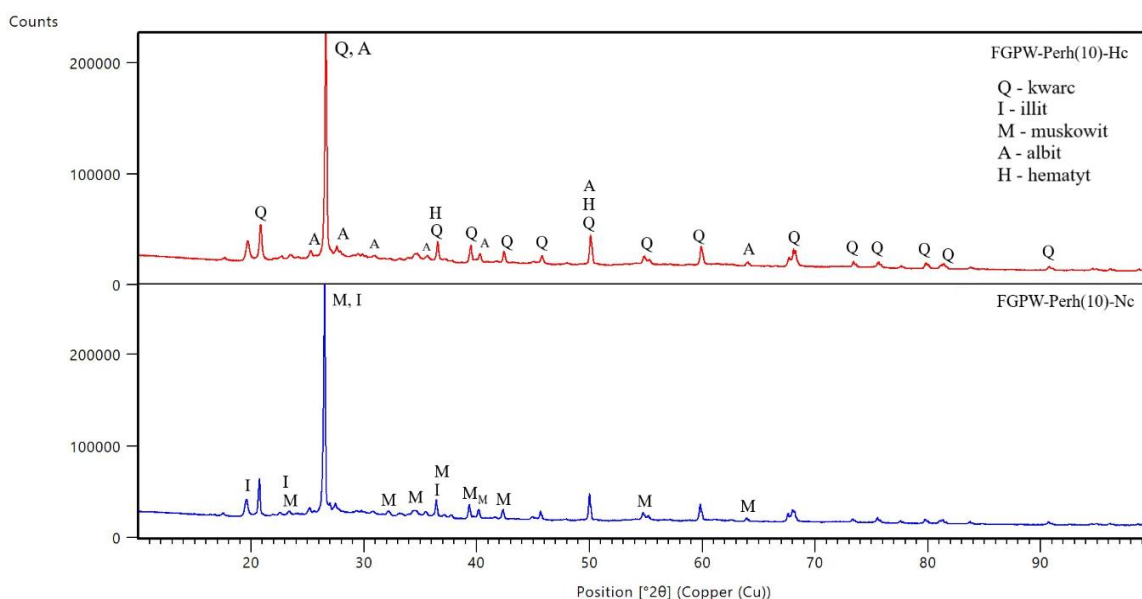
Tabela 7.7 Analiza zawartości tlenków wykonana techniką EDS dla materiałów FGPW-Perh(10)-Nc oraz FGPW-Perh(10)-Hc

	Zawartość tlenków [%]					Punkty pomiaru
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	FeO	K ₂ O	
FGPW-Perh(10)-Hc	20,27	60,90	9,38	5,63	3,82	
						
FGPW-Perh(10)-Nc	20,06	57,49	17,64	3,08	1,73	
						

Na powierzchniach spienionych geopolimerów na bazie łupka węglowego Wieczorek z hydroksyetylocelulozą (I wariant) i celulozą nanokrystaliczną (II wariant), analizowanych za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii, występują głównie tlenki SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O . Głównymi związkami tworzącymi matrycę geopolimerową są tlenek krzemu

i tlenek glinu, z kolei tlenek sodu odpowiedzialny jest za aktywację i stabilizację struktury. Zawartość tlenków w analizowanych punktach powierzchni próbek różni się, średnia ilość Na_2O dla próbki FGPW-Perh(10)-Nc jest prawie dwukrotnie wyższa od ilości na powierzchni próbki FGPW-Perh(10)-Hc. Hydroksyetyloceluloza może ograniczać migrację sodu oraz powierzchniowe wykwyty, z kolei celuloza nanokrystaliczna może adsorbować jony Na^+ [198], [199], [200]. Większa ilość Na_2O na powierzchni spienionego geopolimeru w próbce z nanocelulozą może świadczyć o obecności niezwiązanych pozostałości zasady alkalicznej. Technika EDS sprzężona z mikroskopią skaningową służy głównie do identyfikacji pierwiastków, tlenków na powierzchni badanej próbki w związku z czym klasyfikowana jest jako metoda jakościowa. Dodatkowo w obydwu spienionych materiałach zidentyfikowano tlenki FeO i K_2O .

Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych na dyfraktometrze rentgenowskim dla wysokoporowatych geopolimerów na bazie prekursora z KWK Wieczorek, w dwóch wariantach dodatków: hydroketylocelulozy oraz celulozy nanokrystalicznej, przedstawiono na Rysunku 7.16.

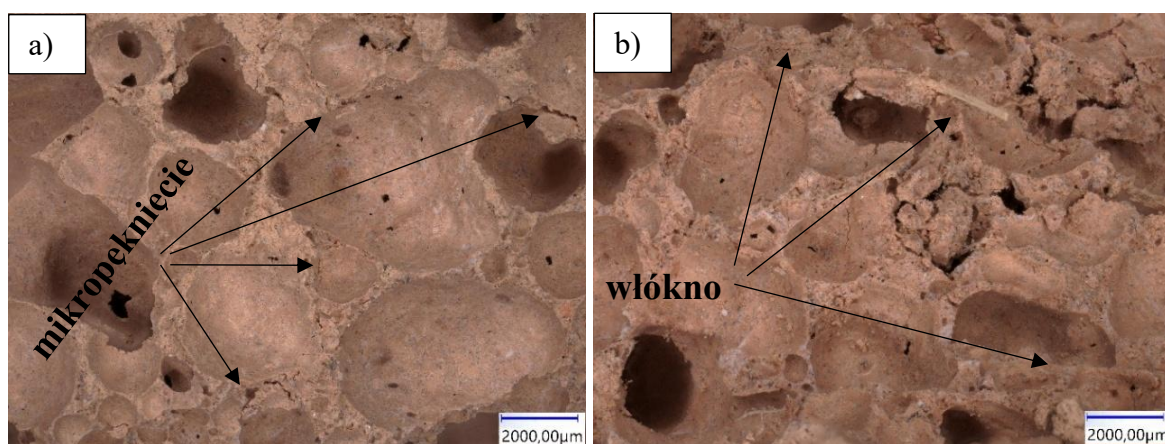


Rysunek 7.16 Dyfraktogramy zarejestrowane metodą XRD dla materiałów FGPW-Perh(10)-Hc oraz FGPW-Perh(10)-Nc

Analiza dyfraktogramów spienionych geopolimerów zawierających nanocelulozę oraz hydroksyetylocelulozę, zarejestrowanych metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich

(XRD) wskazuje na wyraźne podobieństwo mikrostruktury dwóch materiałów. Zauważalna jest obecność fazy amorficznej oraz ostre wyraźne piki dyfrakcyjne odpowiadające fazom mineralnym. Szeroki pik dyfrakcyjny w pobliżu kąta $2\theta \approx 25-30^\circ$ jest charakterystyczny dla występowania fazy kwarcu $2\theta \approx 26,6^\circ$ (główny silny pik), natomiast w tym położeniu kątowym mogą występować również illit, muskowit i albit o równie dużej intensywności. Refleksy dyfrakcyjne minerałów zidentyfikowano w identycznych położeniach dla obydwu próbek. W obydwu materiałach pojawiają się odbicia dyfrakcyjne dla albitu niskotemperaturowego w charakterystycznych położeniach o wysokiej intensywności liczby zliczeń $27,8^\circ$ (2θ), co odpowiada płaszczyźnie (2 0 0) i $d=3,204 \text{ \AA}$ oraz kącie $36,2^\circ$ (2θ), odbiciu dyfrakcyjnemu dla płaszczyzny (1 0 2) $d=2,475$ według karty katalogowej nr 04-007-5007. Sygnały dyfrakcyjne pojawiają się również dla fazy hematytu Fe_2O_3 .

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na próbce nieuszkodzonej (próbka referencyjna), Rysunek 7.17 a) i po próbie ściskania (próbka z włóknem), Rysunek 7.17 b). Stąd możliwe odkształcenia i nieregularności w strukturze porów.



Rysunek 7.17 Zdjęcia z mikroskopu cyfrowego spienionego materiału geopolimerowego a) bez włókna b) z włóknem konopnym

Spienione geopolimery z włóknami charakteryzują się większą liczbą mniejszych porów, dla których tworzone są dodatkowe mostki w postaci włókien. Powyższe zdjęcia potwierdzają wcześniej wyciągnięte wnioski, wzrost wytrzymałości dla tego typu próbek wynika z dobrej spójności matrycy i włókien, co zmienia jej charakter ze struktury kruchej na ciągliwą. Obserwowana jest przyczepność między włóknem konopnym a matrycą geopolimeru. Ze względu na stan włókna (poprocesowe), posiada ono powierzchnię sprzyjającą wiązaniu międzyfazowemu. Chropowata powierzchnia umożliwia silne

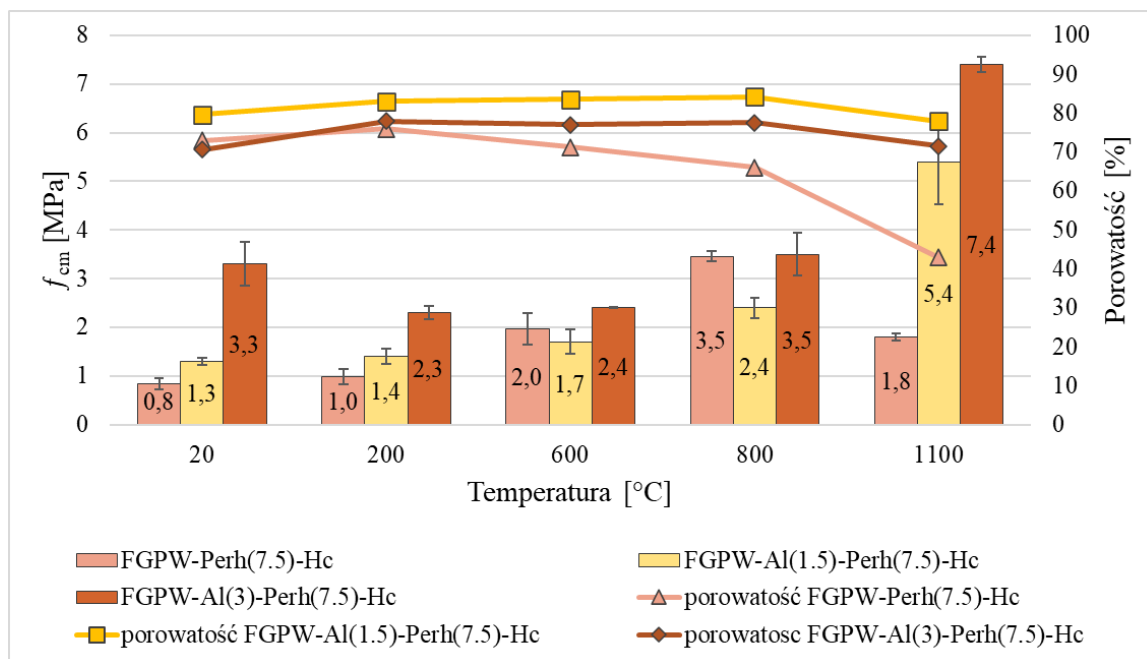


wiązanie włókna z bazą geopolimerową [124]. Można wyraźnie zaobserwować kruchy charakter struktury próbki referencyjnej, w której propagacja pęknięć rozpoczyna się w pobliżu porów i je otacza. Tendencja ta nie jest obserwowana w próbce z włókna, w której pęknięcie biegnie do środka porów.

Zastosowanie dodatku naturalnego w postaci krótkich włókien konopnych poprocesowych prowadzi do wzmocnienia spienionego materiału, z jednoczesnym zachowaniem wysokiej porowatości. Włókna układają się w matrycy geopolimeru tworząc dodatkowe mostki z porami zamkniętymi co ma istotny wpływ zmniejszający współczynnik przewodzenia ciepła. Próbka wzmacniania włóknami osiąga wyższe parametry wytrzymałości na ściskanie przy niskiej przewodności cieplnej. Dodatek poprocesowego włókna konopnego wykazuje działanie korzystne z punktu widzenia izolacyjności termicznej, dzięki większemu rozdrobnieniu porów lub niższemu przewodnictwu własnemu. Dla zastosowań termoizolacyjnych najkorzystniejsze właściwości uzyskano w próbce FGPW-Perh(7.5)-Hc-KF, która wykazuje najniższą przewodność cieplną w całym badanym zakresie temperatur. Wyniki sugerują, że odpowiedni dobór dodatków oraz kontrola stężenia środków porotwórczych mogą znacząco poprawić efektywność izolacyjną spienionych geopolimerów. Dodatek naturalny w postaci celulozy nanokrystalicznej, nie wpływa korzystnie na poprawę właściwości mechanicznych, fizycznych i cieplnych spienionego materiału geopolimerowego na bazie łupka węglowego z kopalni Wieczorek. Celuloza nanokrystaliczna zwiększa kruchość materiału, może również zwiększać przewodnictwo cieplne poprzez poprawę ciągłości fazy stałej.

7.5. Wpływ wysokich temperatur na wytrzymałość mechaniczną i zmiany strukturalne spienionych materiałów geopolimerowych

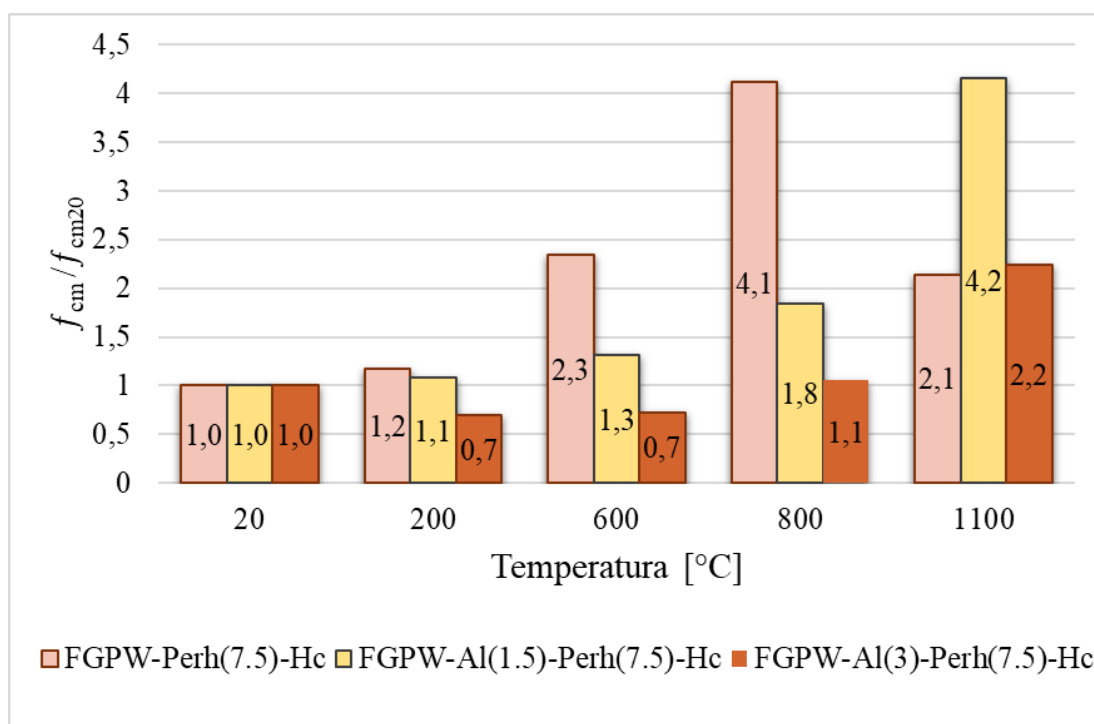
Spienione geopolimery w trzech wariantach zawartości środków spieniających poddano badaniom na wytrzymałość na ściskanie po ekspozycji na wysokie temperatury w zakresie od 200 °C do 1100 °C. Wyniki zaprezentowano na Rysunku 7.18 z uwzględnieniem porowatości próbek po wypalaniu wysokotemperaturowym. Uzyskane dane f_{cm} odniesiono do próbek referencyjnych poszczególnych wariantów (nie poddanych ekspozycji na wysokie temperatury), w celu określenia wytrzymałości względnej, przedstawiono na Rysunku 7.19.



Rysunek 7.18 Wpływ temperatury i różnych zawartości środków spieniających na wytrzymałość na ściskanie i porowatość spienionych materiałów geopolimerowych, wytworzonych na bazie skały płonnej z KWK Wieczorek

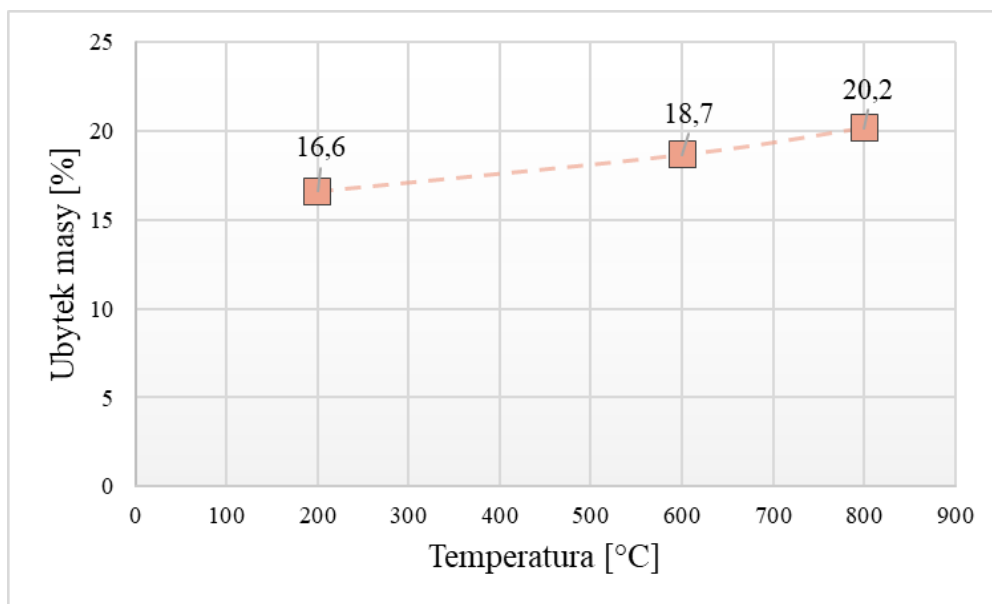
Spienione geopolimery z użyciem różnych środków porotwórczych w zakresie temperatury 200–1100 °C wykazują wytrzymałość na ściskanie od 1 MPa do 7,4 MPa. Geopolimery spienione środkiem porotwórczym nadtlakiem wodoru pod wpływem wzrostu temperatury wygrzewania, zwiększają wartość wytrzymałości na ściskanie do temperatury 800 °C o 2,7 MPa przy spadku porowatości o 7% względem wartości początkowych. Początkowe zmiany strukturalne oraz zmiany wytrzymałości mechanicznej związane są z termiczną utratą wody [185]. Powyżej temperatury 800 °C następuje spadek wartości wytrzymałości na ściskanie z jednoczesną degradacją budowy piankowej i spiekanie fazy glinokrzemianowej, osiągając 48% porowatość materiału. Pianki geopolimerowe spieniane dwoma rodzajami substancji porotwórczych: proszkiem aluminium i nadtlakiem wodoru, wraz ze wzrostem temperatury stopniowo osiągały wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie, najwyższą wartość osiągając w temperaturze 1000 °C – 5,4 MPa ze spadkiem porowatości 2%, od porowatości początkowej. Z kolei wytrzymałość na ściskanie próbek oznaczonych FGPW-Al(3)-Perh(7.5)-Hc, w początkowych fazach wygrzewania w temperaturze 200 °C i 600 °C spadła o 1 MPa w stosunku do próbki odniesienia z 10% wzrostem porowatości, utrzymującym się do

temperatury 800 °C. Po wygrzewaniu w tej temperaturze wytrzymałość na ściskanie wzrasta, najpierw do 3,5 MPa, a następnie do 7,4 MPa przy temperaturze 1000 °C i porowatości próbek 72%. Wzrost wytrzymałości może następować w skutek wzmocnienia mikrostruktury częściowym spiekaniem faz amorficznych i półkryształicznych [182], [187]. Rekrystalizacja zachodząca powyżej temperatury 800 °C powoduje częściowe zeszklenie matrycy oraz korzystny wzrost ilości porów zamkniętych obserwowany na zdjęciach z mikroskopu elektronowego, zmniejszając defekty propagacji pęknięć. Geopolimery spieniane metodą mieszaną wykazują podobny mechanizm umocnienia materiału przy rosnącej temperaturze powyżej 800 °C, z kolei wytrzymałość na ściskanie pianek geopolimerowych z nadtlakiem wodoru jako agentem porotwórczym, spada przy 1100 °C, co związane jest z rekonstrukcją materiału i mechanizmami towarzyszącymi: dehydratacją, dehydroksylacją oraz degradacją porowatości.



Rysunek 7.19 Porównanie względnej wytrzymałości na ściskanie w poszczególnych temperaturach w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie w $T=20^{\circ}\text{C}$

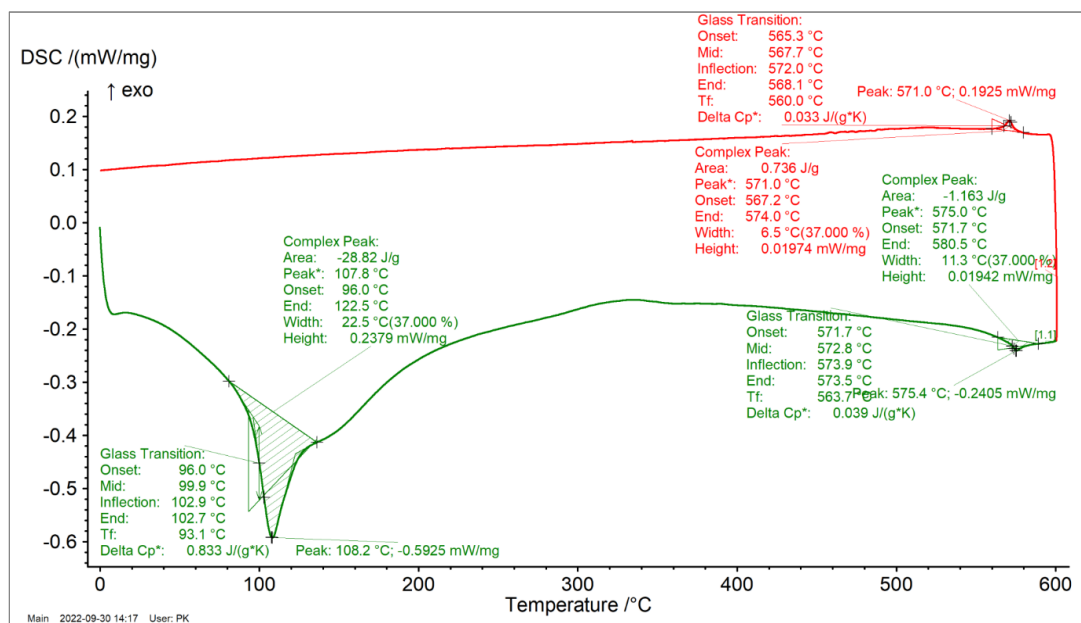
Zmiana masy próbek materiału FGPW-Perh(7.5)-Hc została przedstawiona na Rysunku 7.20. Wyniki są średnią arytmetyczną dla pomiarów trzech próbek przypadających na każdą temperaturę.



Rysunek 7.20 Wykres zmiany masy spienionego geopolimeru w temperaturach 200 °C do 800 °C.

Za sprawą procesów dehydratacji zachodzących w spienionych próbkach geopolimerowych przy wygrzewaniu w temperaturze do 200 °C następuje największy ubytek masy – 16,6%, spowodowany dehydratacją wilgoci w materiale [201]. Kolejne procesy związane z utratą masy następują wolniej, w temperaturze 600 °C strata wynosi 18,7%, natomiast w temperaturze 800 °C – 2,2%. Spadek w zakresie temperatur 200-800 °C ma związek z dehydroksylacją [201].

W celu zidentyfikowania procesów zachodzących w podwyższonych temperaturach, przeprowadzono badanie DSC na referencyjnej próbce geopolimerowej FGPW-Perh(7.5)-Hc, którego zakres obejmował temperatury 20–600 °C, Rysunek 7.21.



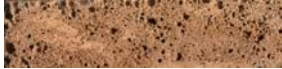
Rysunek 7.21 Krzywa DSC zarejestrowana dla spienionego geopolimeru na bazie surowca odpadowego z KWK Wieczorek (FGPW-Perh(10)-Hc, w czasie nagrzewania i chłodzenia próbki materialu

Badanie obejmowało etap nagrzewania (zielona krzywa) i etap chłodzenia (krzywa czerwona), wykonanie pełnego cyklu pozwala określić obecność reakcji cieplnych ale również odwrotność przemian strukturalnych. Wyniki pomiaru wskazują na sygnały cieplne w zakresie temperatur od 20 °C do 140 °C, co oznacza obecność w materiale cząsteczek wody potwierdzonych analizą FTIR w okolicy 1600 cm⁻¹, reakcja endotermiczna przypisywana jest drganiom zginającym H-O-H [115], [197]. W czasie nagrzewania pojawia się wyraźny pik endotermiczny z początkiem przemiany $T_{\text{onset}} = 96$ °C, maksimum w temperaturze $T_{\text{max}} = 108,2$ °C oraz temperaturą końca przemiany $T_{\text{end}} = 122,5$ °C. Całkowita energia przemiany wynosi $\Delta H = -28,82$ J/g. Jednocześnie obserwuje się wyraźne wygięcie krzywej nagrzewania od pierwszego zdarzenia cieplnego $T_{\text{end}} = 122,5$ °C do początku drugiego zdarzenia cieplnego $T_{\text{onset}} = 571,7$ °C. Zdarzenie cieplne w tej temperaturze i pobranie energii może odpowiadać efektowi endotermicznemu od zapoczątkowania procesów rekrytalizacji faz [202]. Temperatura końca przemiany wynosi $T_{\text{end}} = 580,5$ °C, z maksimum w punkcie $T_{\text{max}} = 575,4$ °C. Entalpia przemiany fazowej wynosi $\Delta H = -1,163$ J/g. Z kolei krzywa chłodzenia oznaczona kolorem czerwonym, wskazuje na egzotermiczne zdarzenie cieplne w początku przemiany $T_{\text{onset}} = 565,3$ °C, maksymalnym piku $T_{\text{max}} = 571,0$ °C i końcu przemiany $T_{\text{end}} = 568,1$ °C. Zmiana entalpii przemiany fazowej wynosi $\Delta H = 0,736$ J/g. Chłodzenie i zdarzenie odwrotne egzotermiczne

w temperaturach zbliżonych do endotermicznego procesu zarejestrowanego przy nagrzewaniu oraz mniejsza energia w odwracalności procesu sugerują częściową rekrytalizację uporządkowanej fazy z matrycy amorficznej.

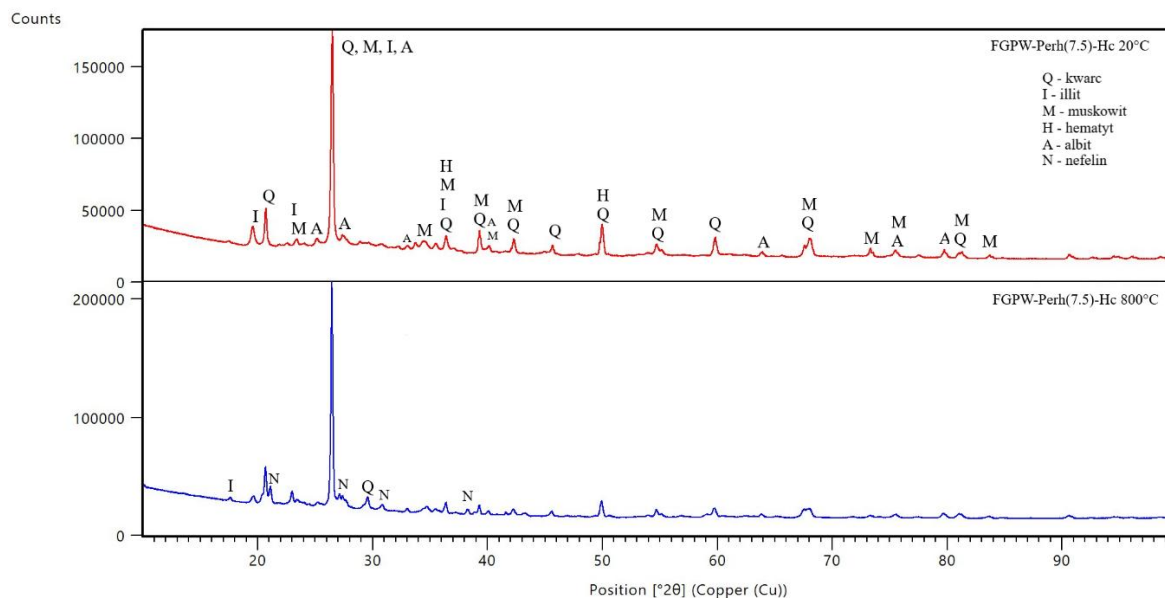
Fotografie wyglądu próbek oraz kolorystyki dla trzech analizowanych wariantów przedstawiono w Tabeli 7.8.

Tabela 7.8 Zdjęcia spienionych próbek wykonane po różnych stopniach wygrzewania

Temperatura [°C]	Oznaczenie próbki		
	FGPW-Perh(7.5)-Hc	FGPW-Al(1.5)-Perh(7.5)-Hc	FGPW-Al(3)-Perh(7.5)-Hc
20			
200			
600			
800			
1000 – 1100			

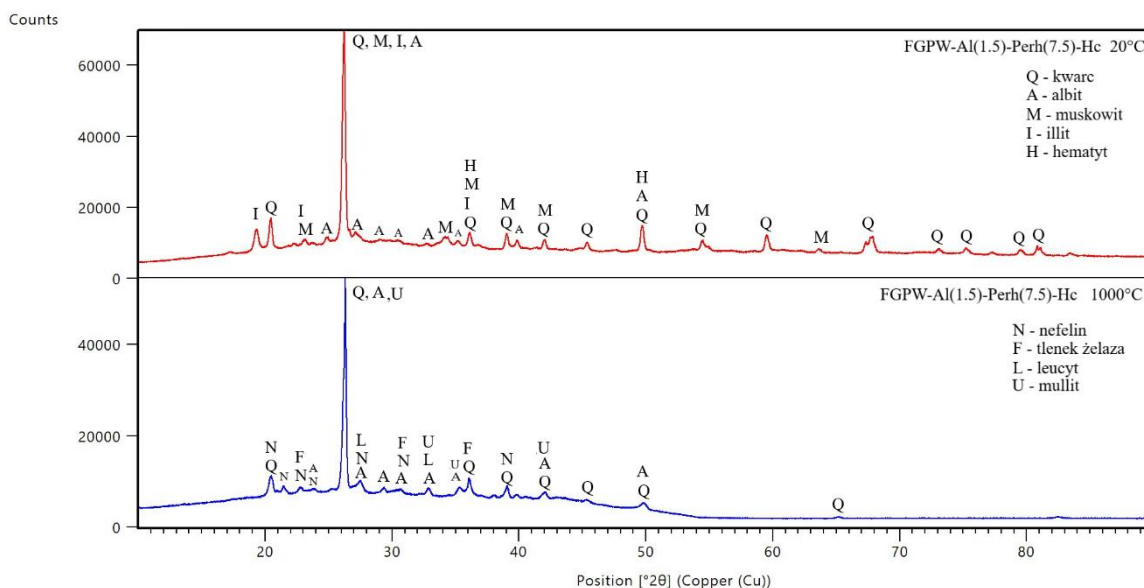
Obserwacje wizualne próbek geopolimerowych poddanych obróbce cieplnej w piecu szamotowym w zakresie temperatur 200–1100 °C wykazały wyraźne zmiany barwy, zależne od temperatury wypału oraz zachodzących w materiale przemian fizykochemicznych. Początkowo, w temperaturach pomiędzy 200–400 °C, próbki przyjmowały barwę różową. W tym zakresie temperaturowym dominują procesy usuwania wilgoci fizycznie zaadsorbowanej oraz produktów organicznych, bez istotnych przekształceń mineralnych. W zakresie 600–1100 °C następuje wyraźne zintensyfikowanie zabarwienia próbek, przybierających różowe lub ceglastoczerwone odcienie. Zjawisko to jest ściśle związane z obecnością tlenków żelaza w materiale. Szczególnie hematyt (Fe_2O_3) jest odpowiedzialny za nadanie materiałowi barwy czerwonej lub ceglanej w warunkach atmosfery utleniającej, typowej dla pieca szamotowego. W temperaturze od 800 °C do 1000 °C obserwuje się dalsze zmiany kolorystyczne, przechodzące od czerwonego w kierunku ciemnoróżowego lub brunatnego, co związane jest z zachodzącymi procesami rekrytalizacji i redystrybucji jonów Fe w matrycy glinokrzemianowej [203]. W temperaturach powyżej 1000 °C,

w wyniku dalszej krystalizacji możliwa jest inicjacja powstawania faz wysokotemperaturowych, takich jak mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), co potwierdzają wcześniejsze doniesienia literaturowe w kontekście wypału materiałów glinokrzemianowych [144, 149].



Rysunek 7.22 Porównanie dyfraktogramów próbki o oznaczeniu FGPW-Perh(7.5)-Hc, bez wygrzewania oraz wygrzewanej w temperaturze 800°C

Na dyfraktogramie próbki referencyjnej FGPW-Perh(7.5)-Hc zarejestrowanej dla materiału bez obróbki cieplnej, widoczne są piki w typowych zakresach kątowych odpowiadających geopolimerom oraz wysokie tło, wskazujące na obecność nieuporządkowanej fazy żelowej, Rysunek 7.22. Z kolei dyfraktogram spienionego geopolimeru z wykorzystaniem nadtlenku wodoru o stężeniu 35%, poddany działaniu temperatury wypalania 800 °C, charakteryzuje się niższymi refleksami dyfrakcyjnymi wskazując na początki przemian krystalizacyjnych pod wpływem działania temperatury. Niższe natężenia pików odpowiadających fazom illitu i muskowitu, są spowodowane rozpadem grupy -OH w tych materiałach. Na dyfraktogramie materiału po obróbce temperaturowej obserwuje się występowanie nowej fazy – nefelinu, która tworzy się w podwyższonych temperaturach z amorficznego żelu [204].

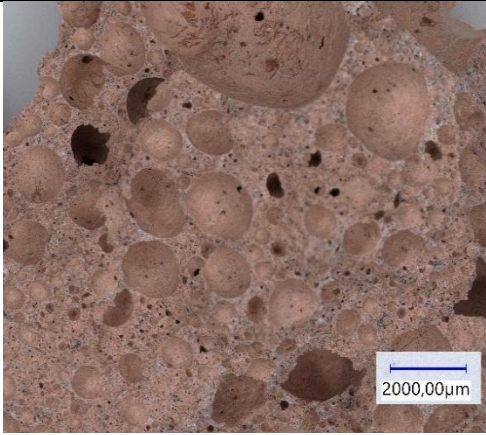
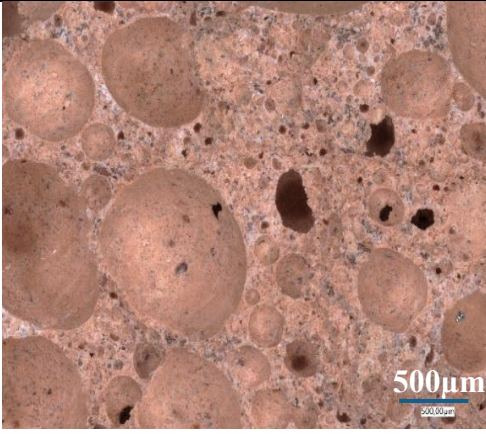
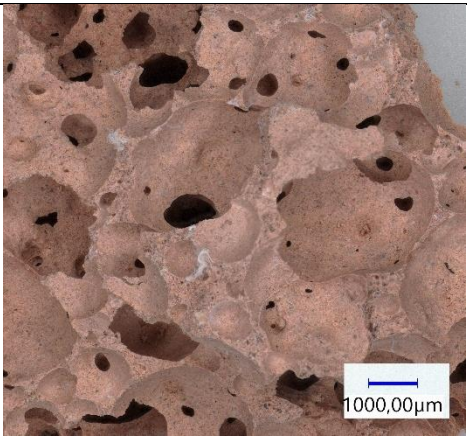
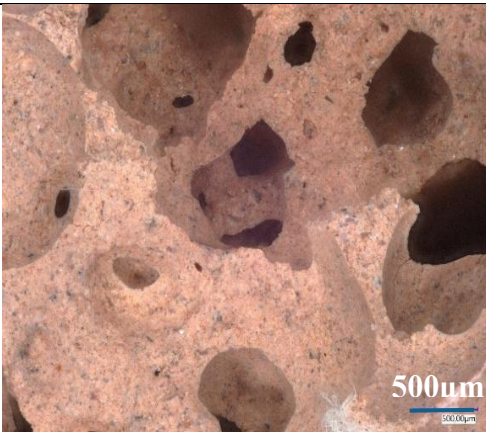
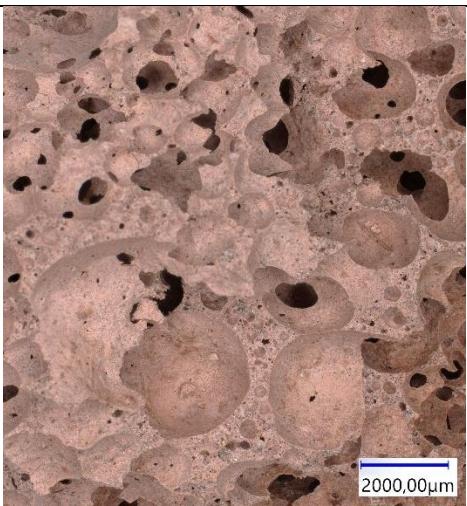
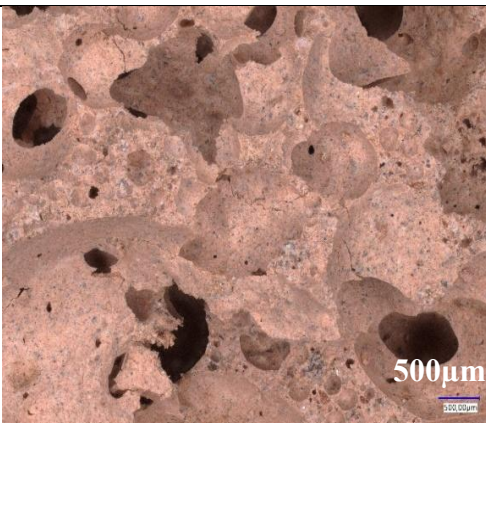


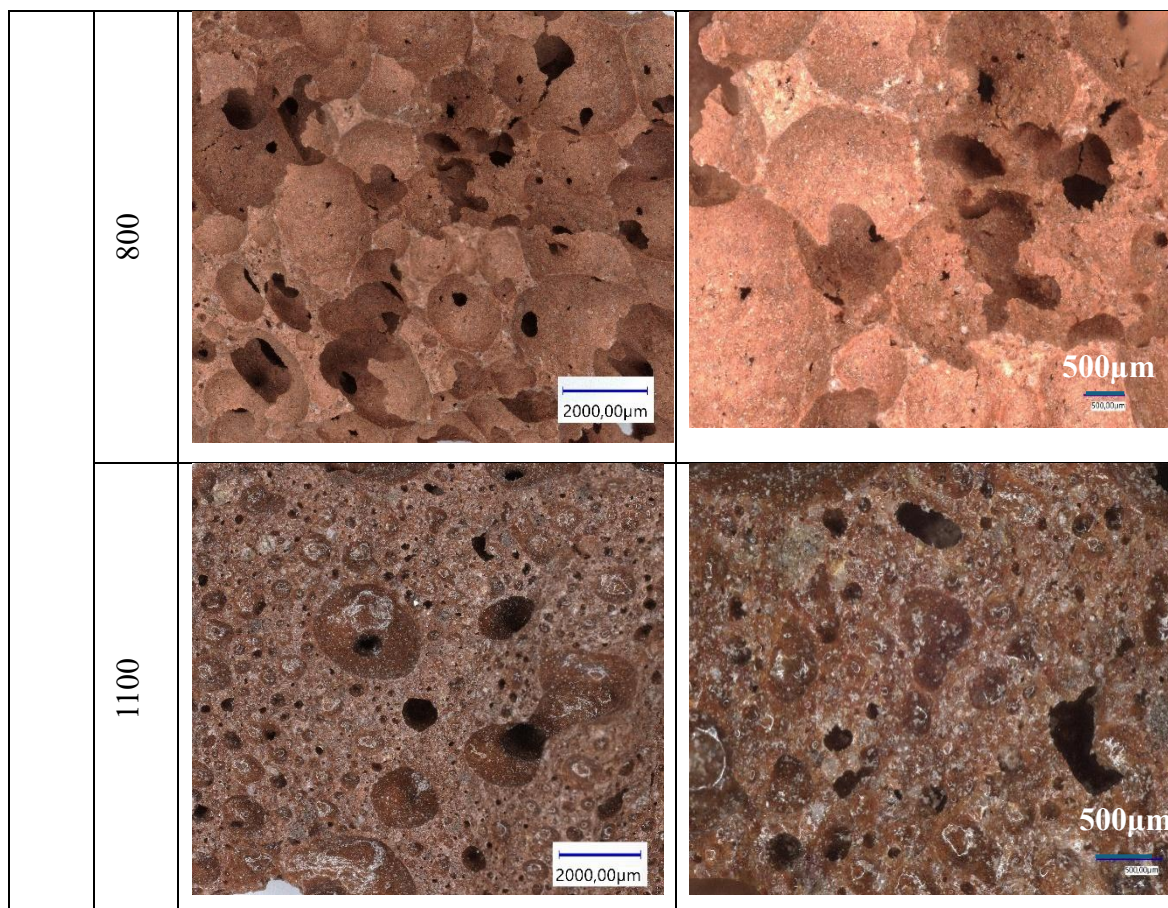
Rysunek 7.23 Porównanie dyfraktogramów próbek FGPW-Al(1.5)-Perh(7.5)-Hc, nie poddanej działaniu wysokiej temperatury i wygrzewanej w temperaturze 1000 °C

Analiza dyfraktogramów zarejestrowanych dla materiału FGPW-Al(1.5)-Perh(7.5)-Hc, poddanego nagrzewaniu do temperatury 1000 °C oraz niepoddanego działaniu temperatury wykazuje zarówno fazę amorficzną, jak i fazę krystaliczną powstałe w strukturze, po procesie geopolimeryzacji oraz procesie wypalania, Rysunek 7.23. Dyfraktogram spienionego geopolimeru nie wystawionego na działanie temperatury charakteryzuje się wyraźną fazą amorficzną z szerokim efektem halo w okolicy $2\theta \approx 25^\circ - 30^\circ$, typowym dla obecności fazy krystalicznej krzemionki – kwarcu. Inne fazy również obecne w spienionym geopolimerze to illit, muskowitz obecne, albit oraz hematyt. Illit i muskowitz po wypalaniu materiału geopolimerowego powyżej temperatury 800 °C ulegają dehydroksylacji i rozpadowi. W geopolimerze poddanym temperaturze 1000 °C tworzy się nowa faza krystaliczna, krystalizująca z amorficznego metakaolinitu w temperaturach 800 °C – 1100 °C - mullit [182], [187], [205]. Tworzą się fazy krystaliczne powstałe z żelu N-A-S-H takie jak nefelin $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, krystalizujący w obecności Na^+ w temperaturach 800°C – 1000°C czy albit wysokotemperaturowy [204], [205]. Część kwarcu może reagować z obecnym w geopolimerze K_2O pod wpływem aktywnego Al_2O_3 , tworząc nową fazę wysokotemperaturową leucyt KAlSi_2O_6 . Na dyfraktogramie odpowiadającym próbce wypalanej w 1000 °C, zauważalne jest zmniejszenie oraz zanik pików odpowiadających kwarcowi, a także obecność amorficznego tła co oznacza, że nie wszystkie przemiany są w pełni krystaliczne.

Zdjęcia reprezentatywnego spienionego geopolimeru FGPW-Perh(7.5)-Hc pokazano w Tabeli 7.9. Fotografie wykonano na próbkach przed i po wypalaniu w zakresie temperatur 200–1100 °C na mikroskopie cyfrowym przy powiększeniach 20× i 50×.

Tabela 7.9 Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu cyfrowego dla próbki FGPW-Perh(7.5)-Hc przed i po ekspozycji na wysokie temperatury.

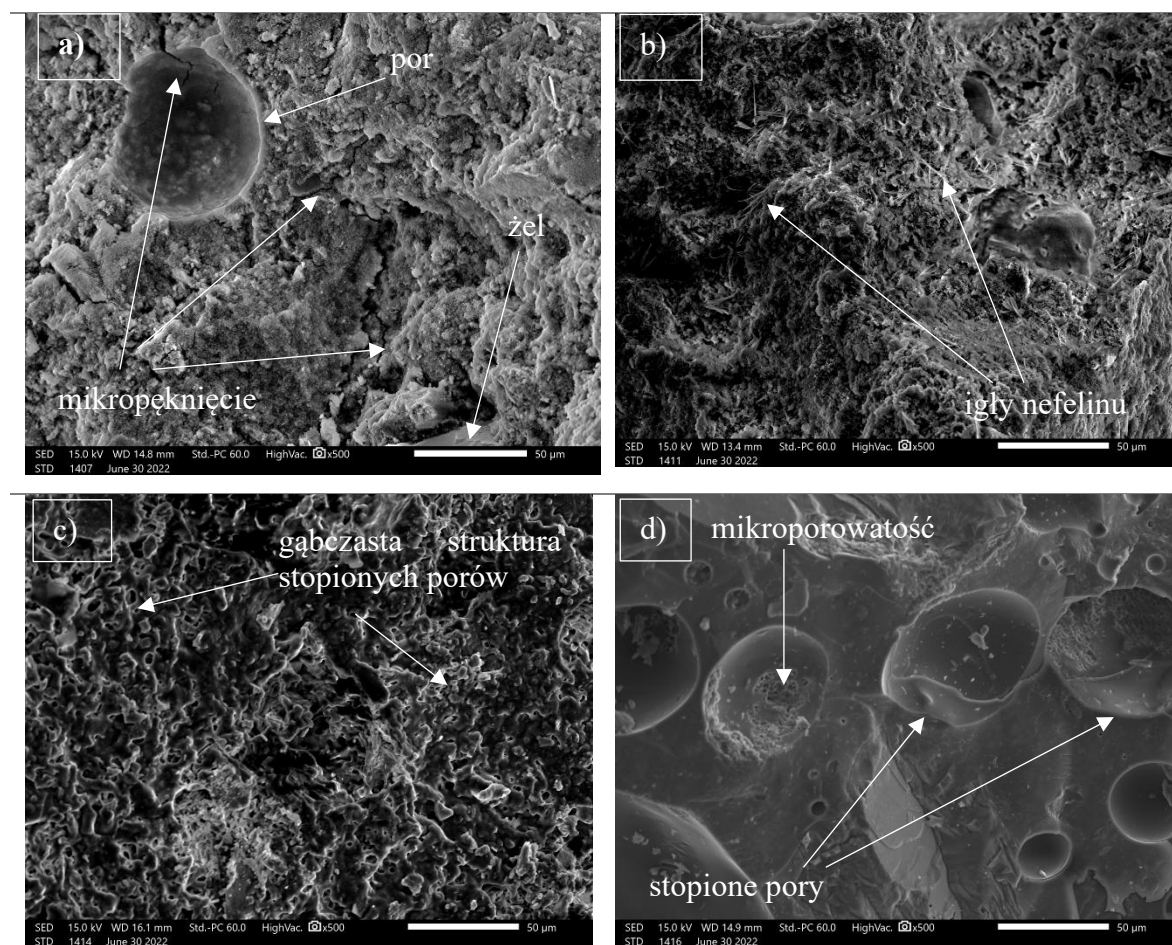
		Powiększenie	
		20×	50×
			
Temperatura [°C]	20		
	200		
	600		



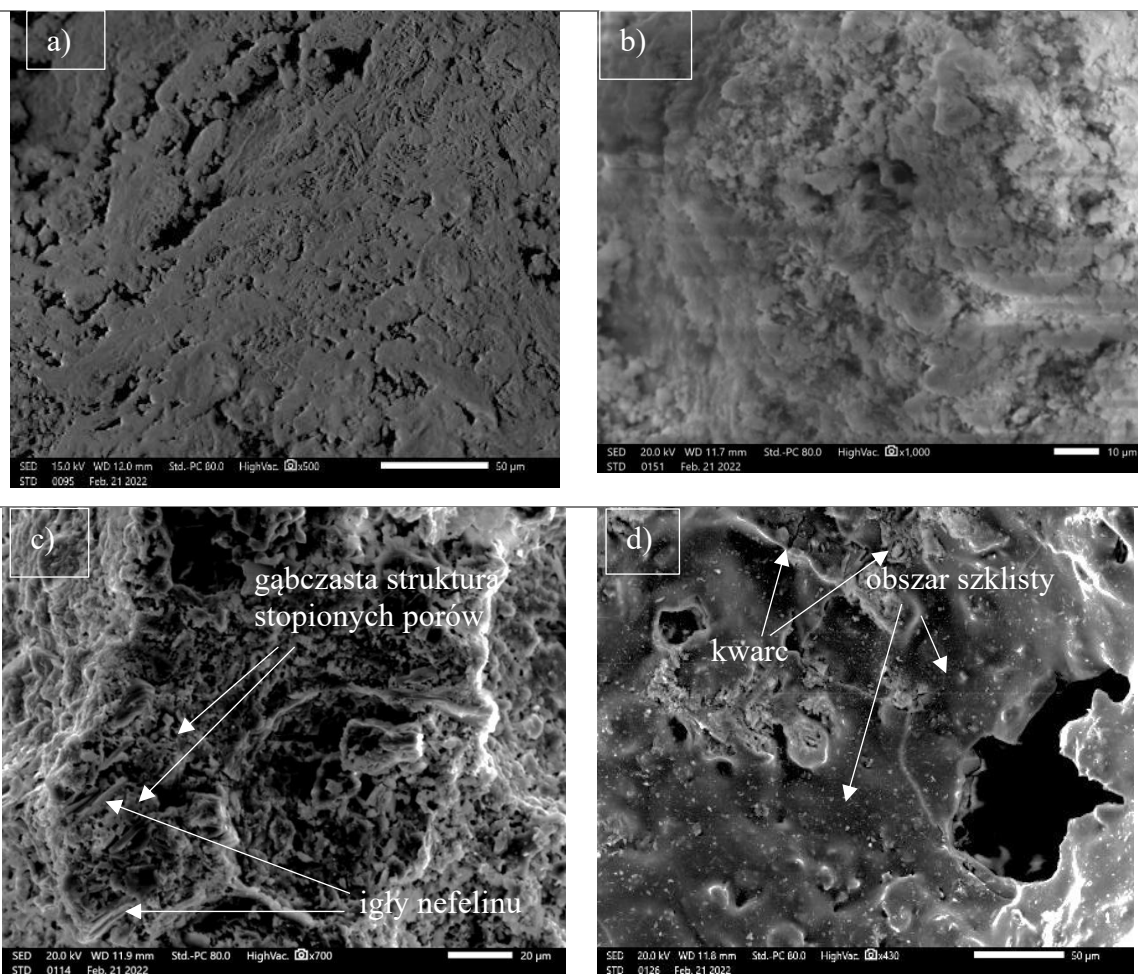
Obserwuje się zmiany porowatości, postępujące wraz ze wzrostem temperatury. Pierwsze procesy dehydratacji materiału widoczne są w strukturze już przy 200 °C systematycznie zmieniając łagodne zaokrąglone pustki w ostrokrawędziowe, o nieregularnych kształtach struktury gąbczaste. Przejścia te są dobrze zobrazowane na zdjęciach w temperaturach 600 °C oraz 800 °C. Analizy oparte o skaningową kalorymetrię różnicową wskazują że w zakresie tych temperatur zachodzi dehydroksylacja wiązań chemicznych i początki rekrytalizacji faz wtórnych jak kwarc. Materiał ulega wyraźnemu ubytkowi masy oraz sukcesywnemu spadkowi porowatości. Po ekspozycji na temperaturę 1100 °C spieniony geopolimer w dużym stopniu zmienia charakter z amorficzno-kryształicznego w amorficzno-ceramiczno- kryształiczny. Szczególnie widoczne jest to w analizie dyfraktogramów porównujących zidentyfikowane fazy w materiałach poddanych ekspozycji wysokotemperaturowej. Wyraźnie widoczna jest szklista faza uwidaczniająca się w stopionych porach poprzez odbicie światła mikroskopu. Zmiana koloru próbek narażonych na działanie temperatur w zakresie 200 °C do 1100 °C stanowi zewnętrzny i zauważalny wskaźnik przemian fazowych, w szczególności tych związanych z obecnością żelaza oraz dehydroksylacją i rekrytalizacją składników mineralnych. Obserwacje te są

zgodne z wynikami analiz termicznych (TG–DSC) i spektrometrycznych (QMS), potwierdzając całościowy charakter termicznej przemiany materiałów odpadowych w środowisku geopolimerowym.

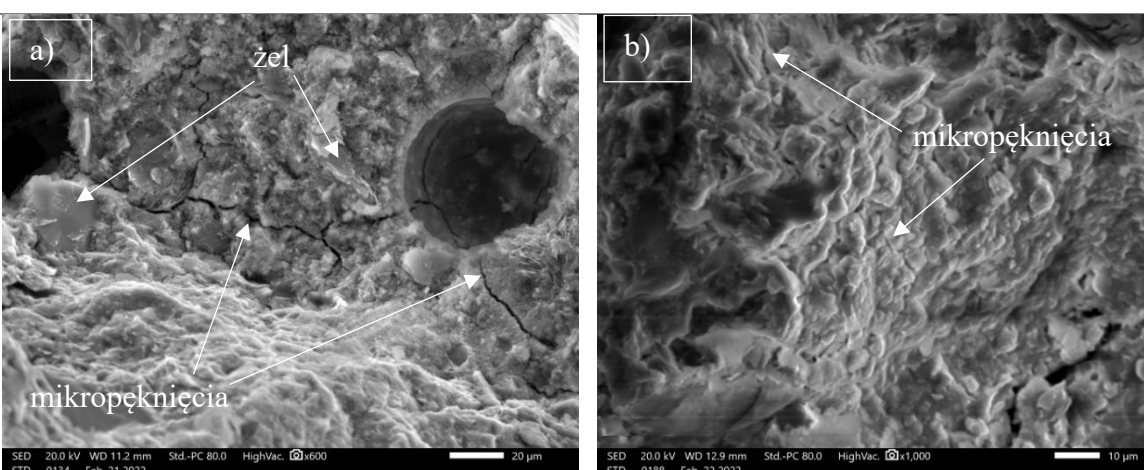
Rysunki 7.24 – 7.26 przedstawiają obserwacje morfologii powierzchni próbek uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, dla trzech wariantów materiałów przed i po wypalaniu w zakresie temperatur 600-1100 °C.

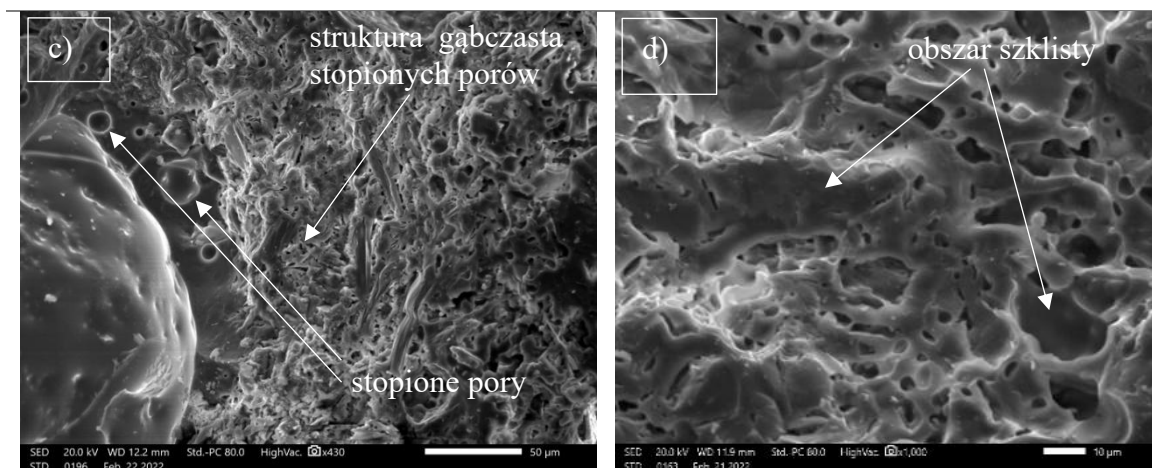


Rysunek 7.24 Obserwacje powierzchni próbki materiału FGPW-Perh(7.5)-Hc, dla temperatur a) 20 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, 1100 °C, przy powiększeniu 500×



Rysunek 7.25 Obserwacje powierzchni próbki materiału FGPW-Al(1.5)-Perh(7.5), dla temperatur a) 20 °C (powiększenie 500×), b) 600 °C (powiększenie 1000×), c) 800 °C (powiększenie 700×), 1000 °C (powiększenie 430×)





Rysunek 7.26 Obserwacje powierzchni próbki materiału FGPW-Al(3)-Perh(7.5), dla temperatur a) 20 °C (powiększenie 600×), b) 600 °C (powiększenie 1000×), c) 800 °C (powiększenie 430×), 1000 °C (powiększenie 1000×)

Powierzchnie spienionych geopolimerów obserwowane po wypalaniu w zakresie temperatur od 600 °C do 1100 °C, charakteryzują się wyraźnymi różnicami morfologii powierzchni. Początkowa struktura typowa dla geopolimerów ukazuje kruchy charakter materiału. Wraz ze zmianą temperatury zauważalne są zmiany strukturalne. W zakresie temperatur 150–600 °C następują procesy dehydratacji i dehydroksylacji materiału, które objawiają się mikropęknięciami. Zauważalne są pierwsze przemiany fazowe (igły nefelinu). Przy temperaturze 600 °C struktura spienionych geopolimerów ulega zmianom, szczególnie obserwowanym dla próbki spienionej nadtlakiem wodoru, następują procesy zagęszczania matrycy, struktur ilastych oraz kaolinitu, czego skutkiem jest odwodniona powierzchnia. Obrazy z elektronowego mikroskopu skaningowego zarejestrowane dla pianek po wypalaniu w temperaturze 800 °C ukazują wyraźne różnice w strukturze, tworzą się mostki spiekowe pomiędzy porami, zanikają duże pory a pojawia się mikroporowatość. W materiale następuje utrata grupy -OH z fazy żelowej, co przekłada się na przejście z układu amorficznego w krystaliczny. Struktura staje się zauważalnie szklisto – krystaliczna. W temperaturach w zakresie 1000–1100°C, materiał ulega zeszkleniu, porowata struktura tworzy sieć zagęszczonych mostków. W tym przedziale temperaturowym charakterystyczna dla próbki spienianej wyłącznie nadtlakiem wodoru, jest zbita, jednorodna struktura, o wyraźnie kruchym przełomie.

Wraz ze wzrostem temperatury wypalania spienione geopolimery przechodzą stopniowe zmiany, odzwierciedlające się w wytrzymałości na ściskanie, od kruchej wysokoporowatej

struktury, przez gąbczastą budowę nieregularnych kształtów porów w wyniku rozkładu grup -OH, po zwarty szklisto – krystaliczny materiał o wyższych właściwościach wytrzymałościowych niż materiał nie wypalany. Zagęszczenie struktury i zanik porowatości powoduje utratę właściwości izolacyjnych, natomiast utrzymuje właściwości odporności mechanicznej na wysoką temperaturę. W materiale formują się nowe fazy krystaliczne, odpowiedzialne za dobrą odpowiedź materiału na obciążenie zewnętrzne.

7.6. Ocena odporności ogniowej spienionego panelu geopolimerowego

Test odporności ogniowej przeprowadzono na spienionej płycie geopolimerowej, którą poddano działaniu otwartego płomienia ognia przez 60 minut, zgodnie z normą ISO 834-1 [168]. Tabela 7.11 prezentuje zdjęcia powierzchni wykonywane w odstępach czasu kilku minut, w czasie trwania całego badania. Obserwacje posłużyły do określenia parametrów REI materiału, Tabela 7.12.

Tabela 7.10 Zdjęcia powierzchni spienionej płyty geopolimerowej rejestrowane w czasie 60 minut trwania testu ognioodporności [206]

Czas [minuty]	
	
0	10
	
15	20



25



30



45



60



60



Tabela 7.11 Parametry zachowania płyty geopolimerowej REI ocenione w czasie testu ognioodporności

Parametr	Ocena
Badanie ISO 834-1	60 minut
Brak płomieni po drugiej stronie płyty w czasie badania	Tak
Brak dymu w czasie badania	Tak
Izolacyjność ogniowa	Około 25 minut
Szczelność ogniowa	Powyżej 60 minut
Integralność płyty	Około 30 minut

Testowany panel ze spienionego geopolimeru wykazuje dobrą odporność na działanie ognia w warunkach ekspozycji na otwarty płomień, zgodnie ze standardową krzywą ISO 834. Podczas pierwszych 15 minut badania nie zaobserwowano żadnych zmian morfologicznych na nieogrzewanej powierzchni ani oznak degradacji struktury. Materiał zachowywał swoją ciągłość i spójność bez widocznych pęknięć i emisji produktów pożaru. W przedziale czasowym od 15 do 20 minut powstała dominująca pojedyncza rysa biegnąca przez około 2/3 długości panelu na nieogrzewanej powierzchni, przy temperaturze powyżej

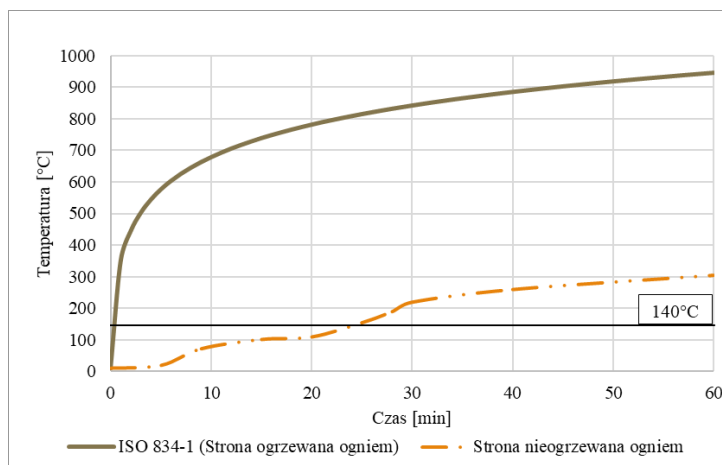


700 °C. Jednocześnie zaobserwowano rozwój mikropęknięć w strefie krawędziowej, co może wskazywać na lokalne obciążenia termiczne i różnice w rozszerzalności cieplnej materiału. Przy dłuższym oddziaływaniu termicznym pomiędzy 20 a 30 minutą, uszkodzenie rozwinęło się w całej płycie. Główne pęknięcie rozprzestrzeniło się tworząc liczne odnogi, a jego szerokość stopniowo wzrastała w miejscu pierwotnego pojawienia się. Po 30 minutach zauważono wyraźny wzrost liczby mikropęknięć i zarysowań na obszarze całego porowatego panelu geopolimerowego, temperatura po stronie ogrzewanej wynosiła 850 °C. Od 45 minuty do 60 minuty trwania badania zauważono zmniejszenie tempa propagacji spękań – po osiągnięciu temperatury 280–300 °C. Widoczne było jednak występowanie licznych nowych mikropęknięć i zarysowań, co wskazuje na złożone mechanizmy degradacji pod wpływem naprężeń termicznych. Inaczej po 60 minutach przedstawia się powierzchnia narażona na bezpośrednie działanie płomienia. Główne pęknięcie widoczne jest w odcinku krawędziowym płyty, obejmuje zarówno obszar wypalany jak i nie wypalany.

Płyta niszczona jest głównie przez naprężenia termiczne, będące skutkiem różnicy temperatury [204]. Podczas nagrzewania dochodzi do odparowywania wody w spienionym geopolimerze, która gromadzi się w mikropęknięciach, dalszy wzrost temperatury i ciśnienia powoduje rozprzestrzenianie rozszerzanie się pęknięcia [204].

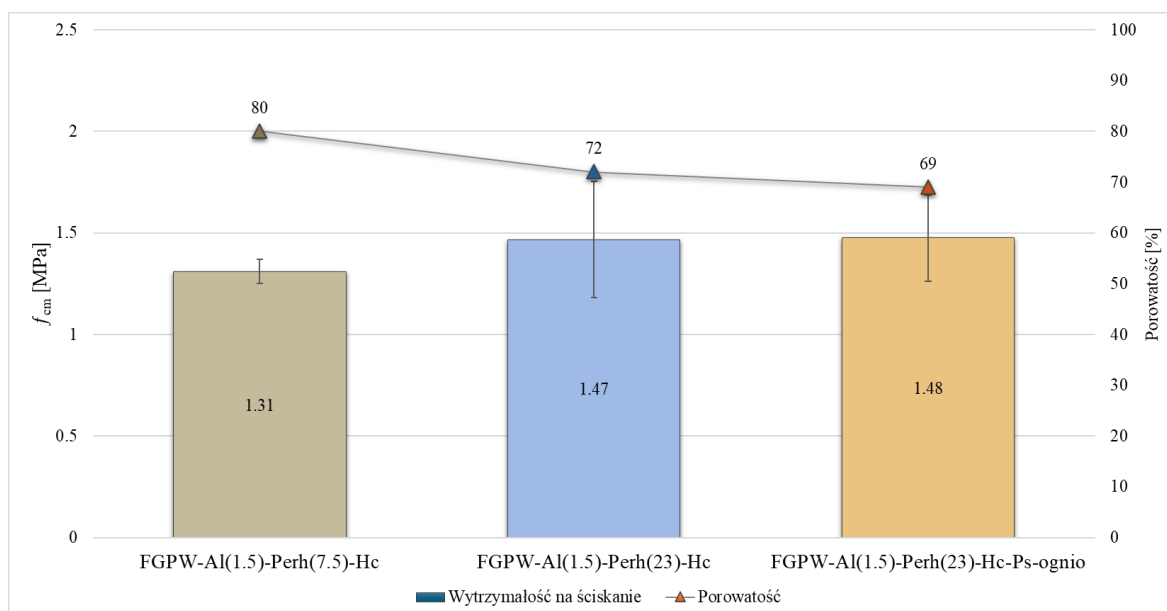
Strona eksponowana na ogień charakteryzuje się wyraźną porowatością, z wykształceniem gąbczastej struktury powierzchniowej, obecnością mikroporów i mostków spiekowych. Granica działania płomienia jest morfologicznie wyraźna i jaśniejsza, z obecnością jasnej warstwy linii separacyjnej. Na żadnym etapie eksperymentu nie stwierdzono przedostawania się płomieni ani wydzielania dymu z panelu geopolimerowego, co może świadczyć o skutecznej barierze ogniowej wytworzonej przez spienioną płytę. Struktura porowata wytworzona w warunkach termicznych stanowi czynnik samohamujący propagację płomienia [207].

Wykres rejestrowanej temperatury po stronie ogrzewanej (ISO834-1) i stronie nieogrzewanej przedstawiono na Rysunku 7.27. Jako temperaturę graniczną do określenia izolacyjności ogniowej płyty, założono 140 °C osiągnięte po stronie nieogrzewanej. Po około 25 minutach działania ognia, temperatura graniczna została przekroczona.



Rysunek 7.27 Temperatura rejestrowana na powierzchni spienionej płyty geopolimerowej po stronie nieogrzewanej

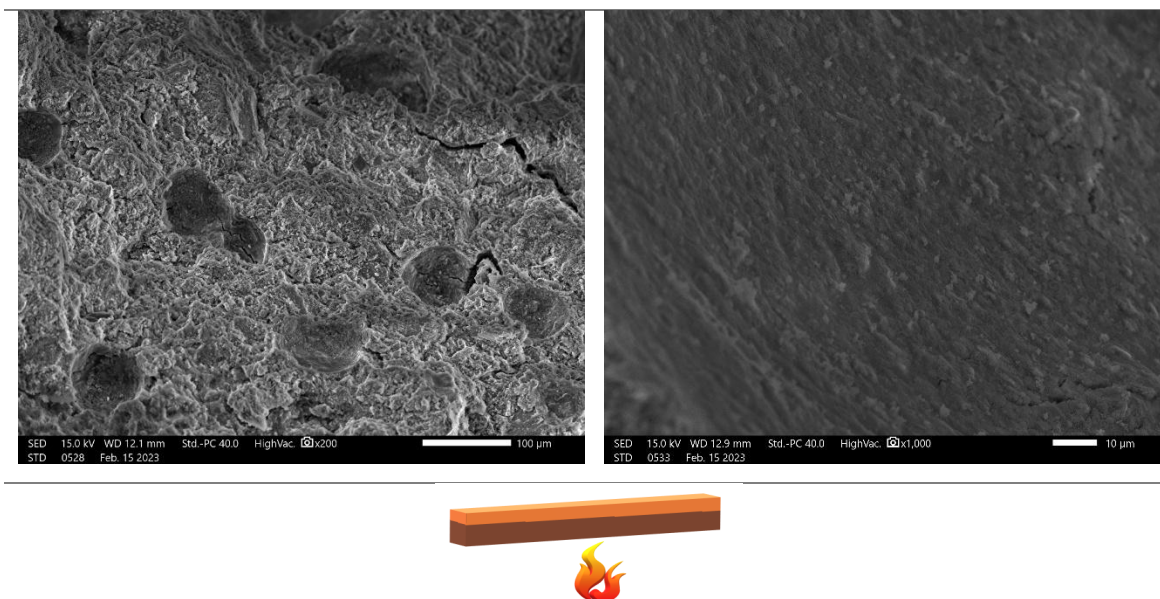
Wytrzymałość na ściskanie materiałów geopolimerowych w trzech zbliżonych do siebie składach, zaprezentowano na Rysunku 7.28. Próbkę do badania wytrzymałości na ściskanie FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s zostały wycięte z krawędzi spienionej płyty geopolimerowej, części która nie została poddana działaniu ognia, z kolei próbki FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s-ognio zostały uzyskane z fragmentu płyty który był bezpośrednio opalany płomieniem ognia.



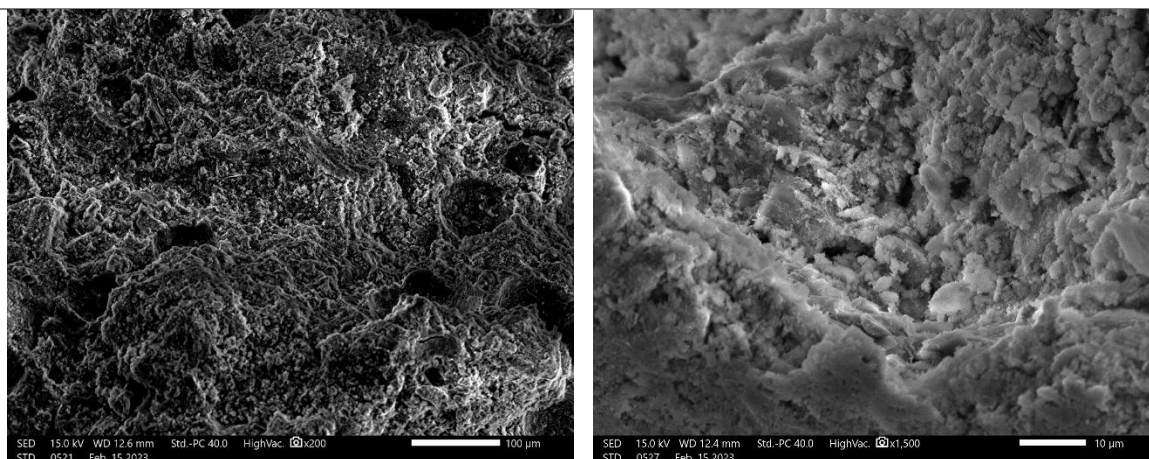
Rysunek 7.28 Wpływ środków spieniających na wytrzymałość na ściskanie i porowatość spienionych geopolimerów, przed i po teście ognioodporności

Analiza wyników wytrzymałości na ściskanie spienionych geopolimerów przy wykorzystaniu mieszanej metody spieniania dwoma środkami porotwórczymi, wskazuje na niewielkie różnice w wytrzymałości pod wpływem różnic w zawartości drugiego środka spieniającego nadtlenu wodoru r-r 35%. Zgodnie ze wcześniejszymi analizami właściwości wytrzymałościowych, wraz ze wzrostem porowatości średnia wytrzymałość na ściskanie maleje. Wytrzymałość na ściskanie próbki wyciętej ze spienionego panelu geopolimerowego, po próbie ogniowej jest nieznacznie większa i wynosi 1,48 MPa niż parametr dla fragmentu, który nie był narażony na bezpośrednie działanie ognia. Porowatość materiału uległa niewielkiemu spadkowi, spowodowanemu częściowym zanikiem porów i tworzeniem się mostków spiekowych pod wpływem działania temperatury powyżej 900 °C. Zwiększenie ilości środka porotwórczego – nadtlenu wodoru, powoduje nieduży 12% wzrost wytrzymałości, natomiast tym samym maleje porowatość materiału.

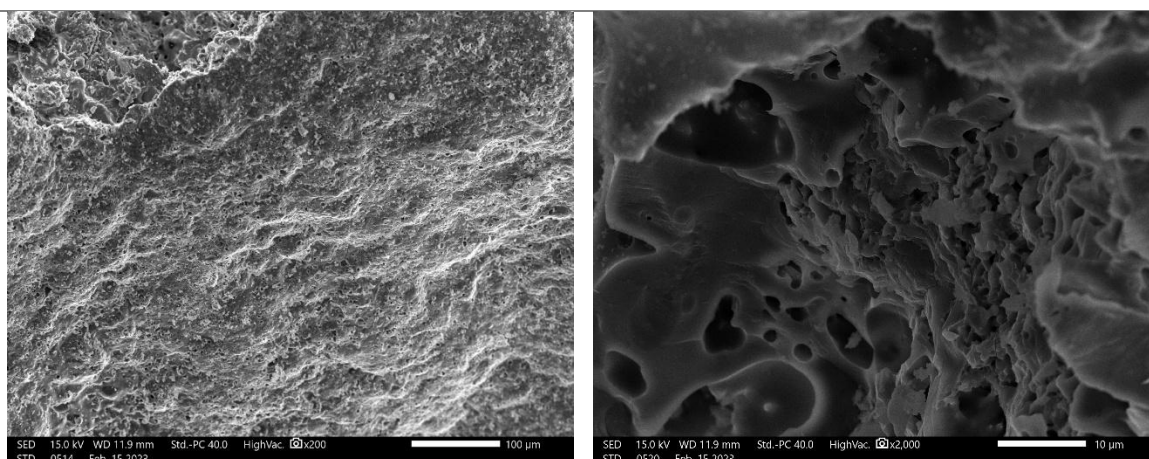
Zdjęcia powierzchni próbek uzyskane skaningowa mikroskopią elektronową prezentują Rysunek 7.29 – strona nie narażona na bezpośrednie działanie ognia, Rysunek 7.30 – środek spienionej płyty geopolimerowej, Rysunek 7.31 – strona poddana działaniu ognia.



Rysunek 7.29 Obrazy zarejestrowane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej przy powiększeniach a) 200×, b) 1500×, płyty izolacyjnej poddanej badaniu ognioodporności. Strona przeciwna do opalania płomieniem ognia



Rysunek 7.30 Obrazy zarejestrowane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej przy powiększeniach a) 200×, b) 1500×, płyty izolacyjnej poddanej badaniu ognioodporności. Środkowy fragment płyty

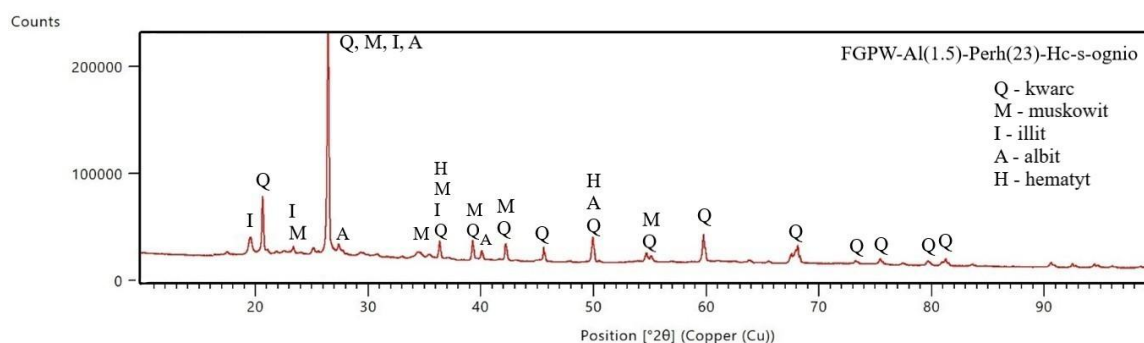


Rysunek 7.31 Obrazy zarejestrowane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej przy powiększeniach a) 200×, b) 2000×, płyty izolacyjnej poddanej badaniu ognioodporności. Strona opalana otwartym płomieniem ognia

Porównano zmiany w morfologii powierzchni dla trzech obszarów płyty: powierzchni wystawionej na bezpośrednie działanie płomieni, środka płyty i powierzchni nie narażonej na działanie ognia. Strona niepoddana działaniu ognia wykazuje typową morfologię materiału geopolimerowego, charakteryzującą się porowatą strukturą powierzchni i obecnością mikropęknięć. W przypadku powierzchni wystawionej na działanie wysokich

temperatur zaobserwowano tworzenie się faz ceramicznych o wyraźnej krystalicznej strukturze. Struktura spienionego geopolimeru zawiera liczne mikropory, które przyjmują ostre i nieregularne kształty, co jest wynikiem procesów degradacji termicznej i spiekania materiału.

Dyfraktogramy XRD spienionego geopolimeru po ekspozycji na ogień oraz materiału o podobnym składzie chemicznym nie wystawionego na działanie ognia pokazano odpowiednio na Rysunku 7.32.



Rysunek 7.32 Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla geopolimerów spienionych dwoma chemicznymi środkami porotwórczymi, w tym jednym FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s-ognio po badaniu ognioodporności.

Wzory XRD pokazują szeroki garb tła wskazujący na występowanie fazy amorficznej. Wykryte fazy w materiale to kwarc, muskowit, illit, albit. Najsilniejszy pik w okolicy $2\theta \approx 26,6$ przypisany został do kwarcu, muskowitu, illitu i albitu niskotemperaturowego. Do badania rentgenowskiej analizy fazowej wykorzystano fragment materiału który zawierał zarówno cząstki z powierzchni poddanej działaniu ognia, jak również z powierzchni nie poddanej działaniu ognia. silne piki kwarcu, illitu i muskowitu wskazują na przewagę fragmentu nie narażonego na ogień.

Analizę chemiczną składu eluatu po badaniu wymywalności, na fragmencie spienionej płyty geopolimerowej FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s-ognio, przedstawiono w Tabeli 7.13.



Tabela 7.12 Analiza chemiczna wymywalności próbki FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s

Pierwiastek	Wynik	Dopuszczalne graniczne wartości wymiwania
		Mg/kg
As	0,33	2
Ba	0,26	100
Cd	<0,0020	1
Cr	0,76	10
Cu	0,072	50
Hg	<0,010	0,2
Mo	0,12	10
Ni	0,026	10
Pb	<0,020	10
Sb	<0,020	0,7
Se	<0,040	0,5
Zn	0,15	50
Chlorki	120	15 000
Fluorki	2,1	150
Siarczany	330	20 000
Rozpuszczalny węgiel organiczny	340	800
Substancje rozpuszczone TDS	11 000	60 000
Wskaźnik fenolowy	<0,50	-

Wyniki pomiarów stężenia pierwiastków i substancji niebezpiecznych, w ocenie, mieszczą się w dopuszczalnych granicach wartości. Zawartości pierwiastków metali ciężkich po procesie wymywania, wykazują bardzo niskie stężenia, co przekłada się na bezpieczeństwo użytkowania i składowania. Niska wymywalność chlorków (Cl^-), fluorków (F^-) i siarczków (SO_2^{4-}) może wskazywać na dobre związanie w strukturze materiału.

Spieniony panel geopolimerowy wykazuje odporność ogniową spełniającą wymagania normy ISO 834 w zakresie pełnej godzinnej ekspozycji na ogień. Zachowanie materiału



w warunkach termicznych potwierdza jego przydatność jako biernej ochrony przeciwpożarowej – brak emisji dymu i płomieni, zdolność ograniczania propagacji pęknięć oraz stabilność mikrostrukturalna w wysokich temperaturach. Po przeprowadzonych badaniach płyta izolacyjna wykazuje następujące właściwości:

Integralność konstrukcyjna (R) – element w czasie około 30 minut zachowuje stabilność strukturalną. Izolacyjność ogniowa (EI) ulega pogorszeniu po 25 minutach, w tym czasie materiał traci zdolność ograniczania przewodzenia ciepła. Szczelność ogniowa (E) zostaje utrzymana powyżej 60 minut, płyta skutecznie zapobiega przenikaniu płomieni i wydzielaniu gazów w tym czasie.

Wytrzymałość na ściskanie nie ulega zauważalnemu spadkowi podczas 60 minut działania wysokiej temperatury na jedną stronę płyty.

Obiecujące wyniki niskiej wymywalności pierwiastków ze spienionego materiału geopolimerowego w którym środkami porotwórczymi były dwa środki chemiczne, oznaczają dobre wiązanie metali oraz jonów Cl^- , F^- i SO_4^{2-} .



Określenie wyrobu:

Przegroda termoizolacyjna ze spienionego geopolimeru wytworzonego z materiału odpadowego skały płonnej z kopalni Wieczorek.

Wybór ograniczeń systemu

Ograniczenia systemu: od bramy do grobu – etapy:

Tabela 8.1 Etapy cyklu życia panelu geopolimerowego na bazie odpadu kopalnianego

I Wydobycie materiału	Surowce
II Transport	i półprodukty
III Produkcja	Produkcja analizowanego wyrobu
IV Pakowanie i transport	Dystrybucja
V Aplikacja/eksploatacja	Użytkowanie
VI Utylizacja i recykling	Końcowe zagospodarowanie

Definicje użytych określeń do analizy:

- Ocena oddziaływania na środowisko – oddziaływanie procesu na środowisko.
- Ślad środowiskowy – wpływ produktu na środowisko.
- Rachunek Przepływów Materiałowych – analiza wejść i wyjść materiałowych.
- Środowiskowa Ocena Cyklu Życia – oddziaływanie produktu/ technologii/ procesu na środowisko.

8.2. Wybór metod gromadzenia i oceny danych oraz strategia zbierania danych

Do zgromadzenia danych wykorzystano bazy naukowe ScienceDirect, Google Scholar. Dane pochodzą również z dokumentów:

- Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2022 do raportowania w ramach Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2025, Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami [209].
- Ochrona Środowiska 2023, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2023[210].

Dane inwentaryzacyjne mocy poszczególnych urządzeń, pochodzą ze specyfikacji urządzeń oraz tabliczek znamionowych. Czas pracy urządzeń dla określonej ilości



materiałów potrzebnej do wytworzenia 1m^3 spienionego geopolimeru, przyjęto w odniesieniu do produkcji przemysłowej.

Dane transportowe takie jak odległości punktów zostały przyjęte na podstawie pomiaru odległości z wykorzystaniem aplikacji Google Maps, pomiędzy Katedrą Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej (al. Jana Pawła II 37, Kraków), a adresami firm, z których pochodzą wykorzystane w analizie materiały. Zużycie paliwa $l/100\text{ km}$, założono na podstawie standardów dostawczych dla przedstawionych materiałów, w tym transportowanej masy oraz typu samochodu ciężarowego:

1. z silnikiem samochodu o dopuszczanej masie całkowitej powyżej $3,5\text{ Mg}$ z dokumentem potwierdzającym spełnianie wymagań EURO 5.
2. Z silnikiem samochodu o dopuszczalnej masie całkowitej do $3,5\text{ Mg}$ innych niż osobowe z dokumentem potwierdzającym spełnienie wymagań EURO 5.

Pojazdy te wyposażone są w instalację spalania oleju napędowego.

Zakładając, że płyta może być transportowana na odległość $100 - 200\text{ km}$ od miejsca wytworzenia, należy przyjąć że transport będzie odbywał się autem ciężarowym do $3,5\text{t}$. Z miejsca produkcji do pojazdu ciężarowego konieczne będzie wykorzystanie wózka widłowego, aby płyta mogła być bezpiecznie umieszczona w pojeździe. Podobną operację należy wykonać na miejscu aplikacji. Dlatego przyjmuje się że czas pracy wózka widłowego podczas tych operacji, będzie wynosił 1h .

Demontaż płyty odbywa się za pomocą młota, a więc przy użyciu siły ludzkiej.

Weryfikacja kroku: określenie celu i zakresu:

Określenie efektów środowiskowych w całym cyklu życia przegrody termoizolacyjnej ze spienionego geopolimeru, wytworzonej z materiału odpadowego – skały płonnej powstającej przy wydobywaniu węgla kamiennego. Zakres analizy obejmuje wydobycie i transport surowca do końcowego zagospodarowania

8.3. Analiza zbioru wejść i wyjść

Poniższe proporcje i udział poszczególnych materiałów, zostały wyliczone na podstawie przyjętego potencjalnego wytwarzania płyty w warunkach przemysłowych.

Dla wymienionych procesów, w celu określenia rzeczywistych wartości zużycia energii przez maszynę, przyjęto założenia:

- Wydajność kruszenia – 1000 kg/h ,



- Wydajność przesiewania – 1000 kg/h,
- Wydajność mielenia – 1000 kg/h,
- Kalcynowanie – pojemność pieca – 1000 kg, piec obrotowy, wygrzewanie 1h,
- Mieszanie – pojemność wsadu 1000 kg, mieszanie 20 min,
- Utwardzanie cieplne – 50 kW, 75 °C,
- Wózek widłowy elektryczny 7 kW, czas pracy 1h.

Wartości opałowe paliwa użytego w transporcie, oraz energia zużywana do produkcji składników aktywatora alkalicznego, na podstawie których wyliczono zużycie energii w poszczególnych procesach:

- Olej napędowy – 43 MJ/kg,
- Wodny roztwór krzemianu sodu – 2,52 MJ/kg,
- Wodorotlenek sodu – 9 MJ/kg,
- W Krakowie źródłem prądu jest Elektrociepłownia PGE Kraków, która jest opalana węglem kamiennym,
- Do wykonania formy 100 cm 100 cm x100 cm, użyto desek drewnianych pochodzących z rozbiórki. W związku z czym dla uproszczenia wyliczeń przyjęto zużycie energii wyłącznie w transporcie.

Charakterystyka stosowanych procesów:

Skała płonna będąca odpadem kopalnianym, powstającym przy wydobywaniu węgla kamiennego. Materiał ten pochodzi z kopalni Wieczorek (Katowice, Śląsk). Poniżej przedstawiono poszczególne etapy przygotowania odpadu kopalnianego, w celu dalszego zagospodarowania w procesie geopolimeryzacji:

- Kruszenie,
- Mielenie,
- Przesiewanie,
- Kalcynowanie.



Przygotowanie próbek do syntezy na bazie surowca wraz z opracowaniem rozwiązań materiałowych obejmujących przede wszystkim:

Alkaliczną aktywację materiałów na bazie wybranego surowca



Mieszanie – mieszanie wszystkich składników procesu geopolimeryzacji mieszalnikiem



Spienienie uzyskanej masy geopolimerowej



Utwardzanie cieplne – suszenie/wiązanie w temperaturze 60–75 °C przez 12 h

Płyty po 28 dniach sezonowania w warunkach otoczenia płyta jest gotowa do instalacji na budowie. W tym celu potrzebny jest wózek widłowy, dzięki któremu bez problemu panel zostanie umieszczony w odpowiednim miejscu konstrukcji budowlanej. Po okresie eksploatacji, płyta zostanie zdemontowana za pomocą młota, a następnie odpad geopolimerowy, po procesie kruszenia, może być wykorzystany jako kruszywo do produkcji płyt chodnikowych, maksymalnie w promieniu 50 km od miejsca rozbiórki, aby minimalizować ślad środowiskowy.

W skład surowców i materiałów wykorzystanych do wytworzenia 1m³ spienionej płyty geopolimerowej wchodziły:

- Skala płonna będąca odpadem kopalnianym, powstającym przy wydobywaniu węgla kamiennego. Materiał ten pochodzi z kopalni Wieczorek (Katowice, Śląsk).
- Piasek kwarcowy (Świętochłowice, Śląsk).
- Aktywator alkaliczny 10 molowy roztwór technicznego wodorotlenku sodu (ChemiKam) z wodnym roztwór krzemianem sodu (ChemiKam), (Będzin, Śląsk).
- Nadtlenek wodoru (Chempur), (Piekary Śląskie, Śląsk).
- Proszek aluminium (Benda Lutz), (Skawina, Małopolska).

Stosunek składników suchych do mokrych wynosił l/s=0,56.

Bilans surowcowo – energetyczny:

Wyznaczanie tabel danych z inwentaryzacji: tabele prezentują dane przyjęte do obliczeń w poszczególnych etapach projektowania materiału (Tabela 8.2), przetwarzania skały płonnej (Tabela 8.3), transportu składników (Tabela 8.4, Tabela 8.5), wytwarzania geopolimeru (Tabela 8.6), uwzględniając transport gotowego elementu (Tabela 8.7).



Tabela 8.2 Proporcje składników spienionej płyty geopolimerowej na bazie odpadu kopalnianego [kg]

Materiał			Masa [kg]	
Wieczorek			600	
Piasek			24	
Płatki NaOH	Roztwór	10	24	239
Woda wodociągowa	mol/dm ³		47	
Wodny	roztwór	1:2.5	171	
krzemianu sodu				
Proszek aluminium			0,7	
Nadtlenek wodoru			1,4	

Tabela 8.3 Obróbka skały płonnej w celu nadania mu pożądanych właściwości - Zużycie energii przez używane maszyny.

Urządzenie	Moc (kWh/t)
Kruszarka szczękowa (elektryczna)	15
Młyn kulowy (elektryczny)	20
Przesiewacz wibracyjny (elektryczne)	10
Piec obrotowy zasilany gazem ziemnym (kalcynowanie)	250
Mieszanie (elektryczne)	10
Utwardzanie cieplne	50

Tabela 8.4 Transport - Dane inwentaryzacyjne transportu do zbierania materiałów

Materiał	Transportowana masa (tony)	Paliwo (l/100 km)	Dystans (km)	Rzeczywiste zużycie [l/tona]
Odpad wydobywczy (ciężarówka powyżej 3,5t), Katowice	10	22	80	1,76
Piasek (ciężarówka, powyżej 3,5t), Świętochłowice	10	22	90	1,98
Wodny roztwór krzemianu sodu (ciężarówka, do 3,5t), Będzin	2	15	91	6,82
Wodorotlenek sodu (ciężarówka, do 3,5t), Będzin	2	15	91	6,82



Nadtlenek wodoru 35% (ciężarówka, do 3,5t), Piekary Śląskie	2	15	100	7,5
Proszek aluminium (auto dostawcze do 3,5t), Skawina	1	15	26	3,9
Forma drewniana z desek pochodzących z rozbiórki, (auto dostawcze), Kraków	10	22	7	0,15

Tabela 8.5 Zużycie energii w transporcie w etapie II
Zużycie energii [MJ/t]

Material	Transport
Wieczorek	45,4
Wodorotlenek sodu	7,0
Wodny roztwór krzemianu sodu	50,2
Piasek	2,0
Nadtlenek wodoru	0,5
Aluminium	0,1
Forma drewniana	3,3

Tabela 8.6 Zużycie energii w etapie produkcji płyty (III)

Zużycie energii [MJ/t]								
Przygotowanie prekursora				Aktywator alkaliczny		Spieniacze	Mieszanie	Utwardzanie
A	B	C	D	NaO	Wodny roztwór H	H ₂ O ₂ /Al krzemianu sodu		
54	72	36	900	216	430,9	37,4	11,8	180,0

A – kruszenie, B – mielenie, C – Przesiewanie, D – kalcynowanie

Tabela 8.7 Zużycie energii w transporcie w etapie IV i VI

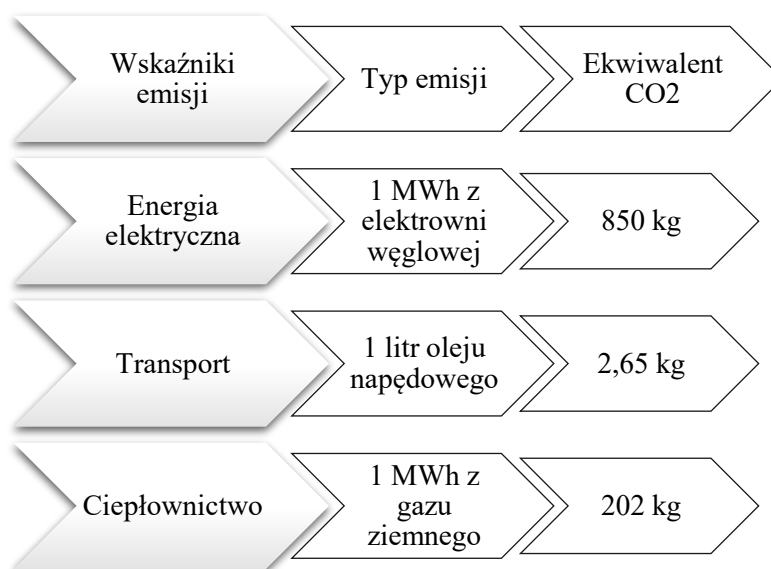
Transport	
Zużycie energii [MJ/t]	
Odpad spienionej geopolimerowej	25,2

8.4. Ocena wpływu cyklu życia – przyporządkowanie danych wpływom

Kategoryzacja wpływów na środowisko:

- Zubożenie zasobów naturalnych.
- Skażenie ludzi.
- Pyły.
- Zakwaszenie wody i gleby.
- Efekt cieplarniany.

Rysunek 8.2 przedstawia dane służące do obliczeń wskaźników uwalniania CO₂ do atmosfery w zależności od rodzaju wytwarzanej energii potrzebnej w procesie wytwarzania geopolimerów.



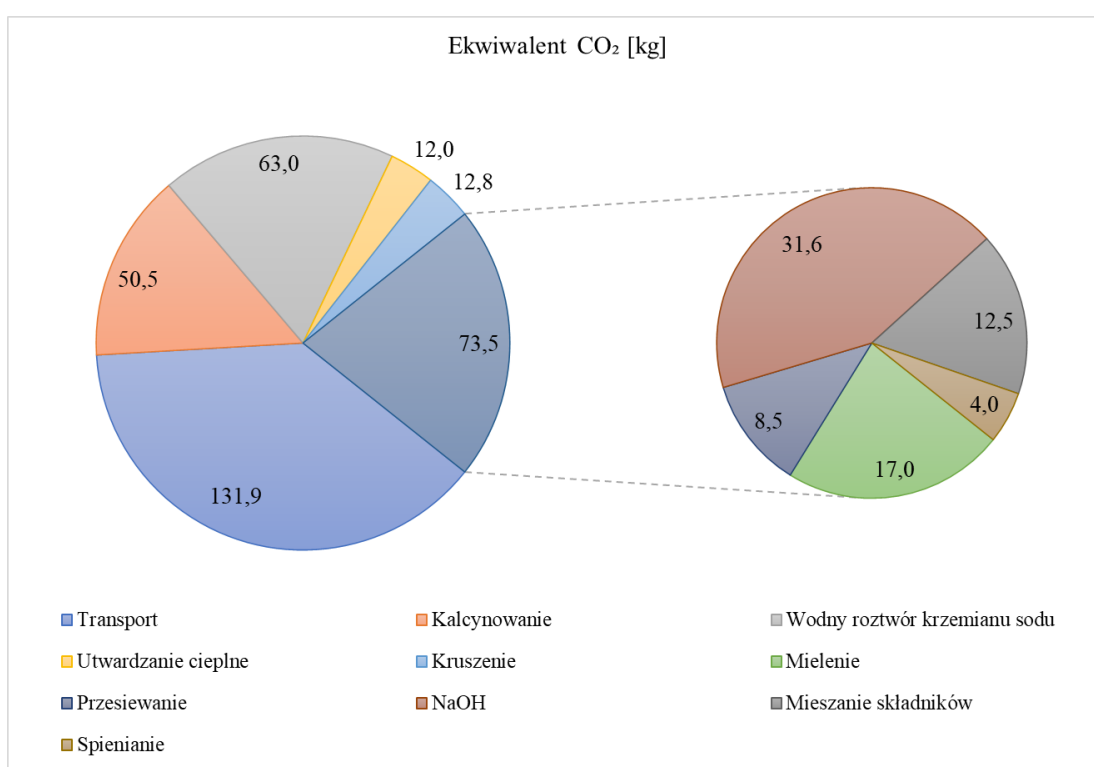
Rysunek 8.2 Dane odniesienia do przeliczania wskaźników uwalniania CO₂ do atmosfery w poszczególnych kategoriach wytwarzania energii

W Tabeli 8.8 określone zostały kody odpadów dla spienionej płyty geopolimerowej przy jej produkcji.

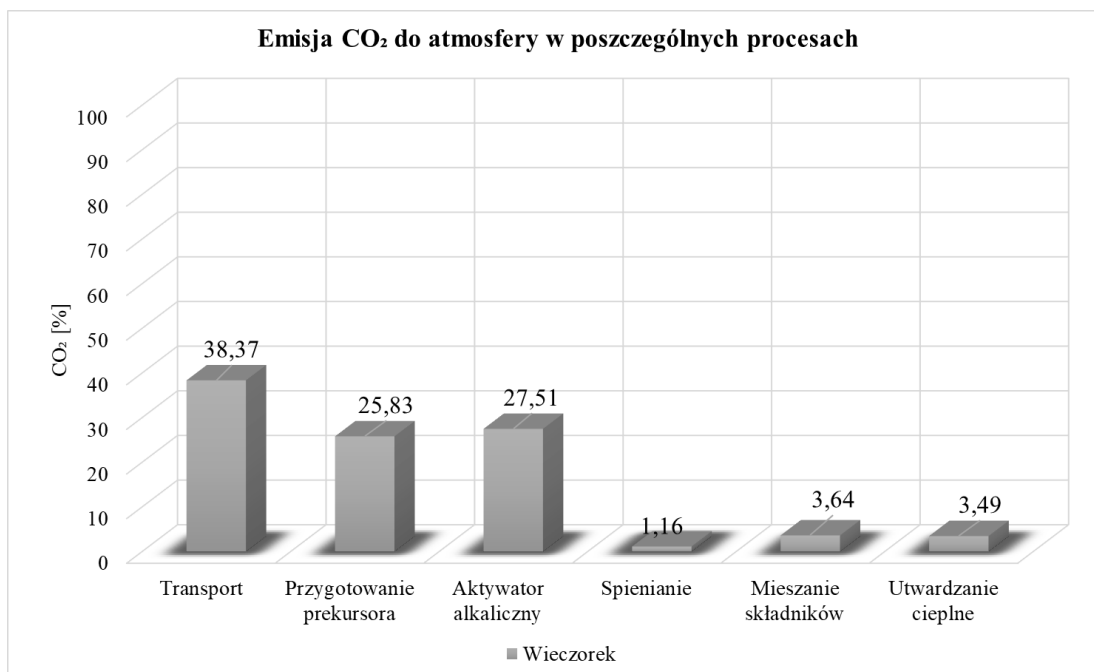
Tabela 8.8 Określenie katalogu odpadów dla płyty geopolimerowej i jej poszczególnych składowych

Kod	Kategoria odpadu
01 01	Odpady z wydobywania kopalin
01 04	Odpady z fizycznej i chemicznej przeróbki kopalin innych niż rudy metali
06 02 04*	Wodorotlenek sodowy i potasowy
06 03 14	Sole i roztwory inne niż wymienione w 06 03 11 i 06 03 13
17 06 04	Materiały izolacyjne inne niż wymienione w 17 06 01 i 17 06 03

Emisja CO₂ przez poszczególne procesy i składowe wytwarzania płyty geopolimerowej została zaprezentowana na Rysunku 8.3. i Rysunku 8.4.



Rysunek 8.3 Emisja CO₂ przez poszczególne procesy produkcji spienionej płyty geopolimerowej z uwzględnieniem transportu składników



Rysunek 8.4 Procentowy rozkład emisji CO₂ do atmosfery w poszczególnych procesach produkcji spienionej płyty geopolimerowej

Analizę chemiczną składu eluatu po badaniu wymywalności, na fragmencie spienionej płyty geopolimerowej FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s-ognio, przedstawiono w Tabeli 8.9.

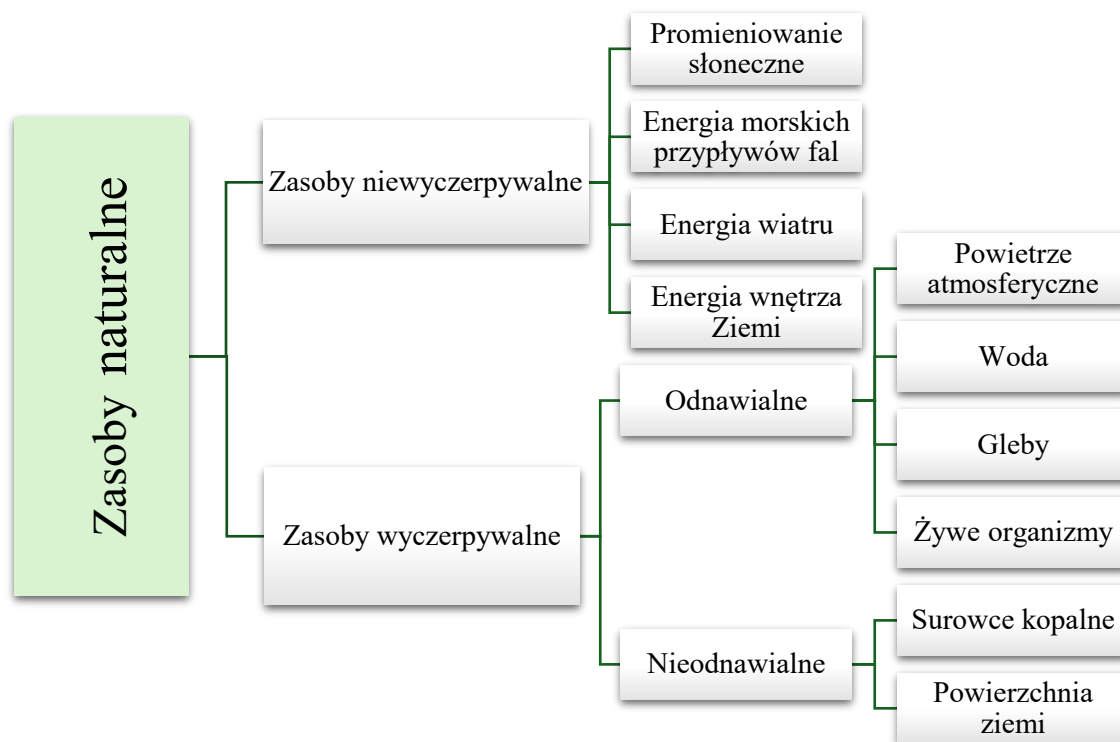
Tabela 8.9 Wymywalność pierwiastków, soli nieorganicznych i rozpuszczalnego węgla organicznego

Pierwiastek	Oznaczenie próbki	Dopuszczalne graniczne wartości wymiwania
		Mg/kg
As	0,33	2
Ba	0,26	100
Cd	<0,0020	1
Cr	0,76	10
Cu	0,072	50
Hg	<0,010	0,2
Mo	0,12	10
Ni	0,026	10
Pb	<0,020	10
Sb	<0,020	0,7

Se	<0,040	0,5
Zn	0,15	50
Chlorki	120	15 000
Fluorki	2,1	150
Siarczany	330	20 000
Rozpuszczalny węgiel organiczny	340	800
Substancje rozpuszczone TDS	11 000	60 000
Wskaźnik fenolowy	<0,50	-

8.5. Charakteryzacja poszczególnych klas

Podział zasobów naturalnych w odniesieniu do odnawialności i dostępności w czasie został zaprezentowany na Rysunku 8.5.



Rysunek 8.5 Klasyfikacja zasobów naturalnych ze względu na odnawialność i dostępność w czasie



Woda jest jednym z głównych zasobów naturalnych na Ziemi, podstawowym dla funkcjonowania wszystkich form życia. Zarówno jej ilość, jak i jakość mają istotne znaczenie dla zdrowia społeczeństwa i funkcjonowania gospodarki, stanowiąc czynnik określający poziom życia ludzi. Niestety, środowisko wodne jest stale narażone na zanieczyszczenia i negatywne skutki działalności człowieka. W odpowiedzi na te wyzwania kraje Unii Europejskiej wdrożyły Ramową Dyrektywę Wodną, której celem jest poprawa stanu wód powierzchniowych i podziemnych [211].

Woda odgrywa ważną rolę jako czynnik w przemysłowych procesach produkcyjnych. Stosowana jest nie tylko w samych procesach technologicznych, ale także jako nośnik ciepła i środek chłodzący. Spośród wszystkich sektorów gospodarki, największe roczne zapotrzebowanie na wodę występuje w sektorze energetycznym, gdzie jest ona wykorzystywana głównie do celów chłodniczych [210].

Zanieczyszczenie powietrza to emisja przez człowieka - bezpośrednia lub pośrednia - substancji stałych, ciekłych lub gazowych do atmosfery w ilościach, które mogą zagrażać zdrowiu ludzkiemu, niekorzystnie wpływać na klimat, organizmy żywe, wodę i glebę oraz powodować inne formy degradacji środowiska.

Dwutlenek węgla (CO_2), podobnie jak inne tlenki węgla, jest gazem cieplarnianym. Emisje tego gazu pochodzące z działalności człowieka (tzw. źródła antropogeniczne) przyczyniają się do globalnego ocieplenia, ponieważ pochłaniają długofalowe promieniowanie ciepłe, zatrzymując ciepło w atmosferze.

8.6. Interpretacja

8.6.1. Określenie elementów o dużym zagrożeniu

Emisja dwutlenku węgla do atmosfery w przypadku przygotowania spienionej płyty geopolimerowej na bazie odpadów kopalnianych, w dużej mierze zależy od transportu składników, przygotowania surowca i aktywatora alkalicznego. Są to najbardziej emisyjne procesy. Przygotowanie spienionej zaprawy geopolimerowej pod względem mechanicznym, tj. kruszenie, mielenie, przesiewanie cząsteczek surowca jest porównywalne pod względem wydatku energetycznego do wytworzenia wodnego roztworu krzemianu sodu.



Duże zagrożenie dla środowiska oraz klimatu w omawianych przypadkach niesie wykorzystanie węgla kamiennego w przemyśle elektrociepłowniczym. Jednocześnie proces ten jest źródłem popiołu lotnego, który może być wykorzystany w procesie geopolimeryzacji. Z kolei wydobywanie węgla dla potrzeb tego przemysłu, pozostawia za sobą odpad w postaci skały płonnej omawianej w analizie. Popiół lotny klasy F [138], jest powszechnie wykorzystywanym surowcem w przemyśle cementowym, a więc sposób jego deponowania jest skutecznie rozwiązywany. Natomiast w przypadku skały płonnej jej wykorzystanie jest niewielkie, również w przemyśle cementowym, w mniejszym stopniu niż popiół lotny. Inne próby jej wykorzystania to odzyskiwanie niewielkich ilości węgla, który ma w składzie [84]. Jednakże nie jest to proces bezodpadowy, wciąż pozostawiając po sobie znaczne ilości materiału. Z kolei po przeprowadzonej analizie można zauważyć, że procesy przygotowania materiału w odniesieniu do skali przemysłowej przy ciągłości procesów pochłaniają niewielkie ilości energii.

Pobór energii elektrycznej, która swoje źródło ma w spalaniu węgla kamiennego, powoduje przedostawanie się do atmosfery zanieczyszczonego powietrza. Stanowi to zagrożenie dla zdrowia ludzi. Wykorzystanie wody w celach wytworzenia roztworu alkalicznego czy do czyszczenia urządzeń wykorzystanych w procesie mieszania spienionego geopolimeru zubaża zasoby wodne naturalnie występujące w środowisku. Dodatkowo prowadzi do zanieczyszczenia wód, które trafiając do oczyszczalni ścieków i przechodząc przez kolejne etapy filtracji i wylapywania zanieczyszczeń, nie są w pełni wartościowym zasobem.

Opady, które mogą wymywać różne pierwiastki, w tym także metale ciężkie z płyty termoizolacyjnej przyczyniają się do zanieczyszczenia wód gruntowych, które następnie trafiają do ogólnego obiegu wodnego. Jak pokazuje niniejsza analiza wymywalność substancji chemicznych w odcieku wodnym jest na bardzo niskim poziomie i nie przekracza wartości granicznych wymywania, które przewiduje Rozporządzenie.

8.6.2. Normalizacja wyników

Ocena oddziaływania geopolimerów na środowisko jest szeroko badana na całym świecie. Głównym porównywanym z geopolimerami w tej kwestii materiałem jest cement oraz jego wpływ na emisję dwutlenku węgla do atmosfery. Wielu badaczy, przeprowadzających analizę stwierdziło, że emisja dwutlenku węgla dla spoiwa geopolimerowego jest niższa niż w przypadku betonów na bazie cementu [212], [213].

Przeprowadzona w niniejszej rozprawie analiza generuje podobne wnioski. Uzyskany wynik emisji około 350 kg CO₂ na produkcję geopolimeru z ponad 800 kg materiału jest obiecującym wynikiem. Szacunkowo, podaje się że produkcja 1 tony cementu portlandzkiego emituje około 0,8-1 tony CO₂. W zależności od wielu zmiennych szacunki dla produkcji geopolimerów mogą się różnić: położenia geograficznego, produkcji aktywatora, transportu [36], [37].

Według analizy LCA Mir i inni [214], wytwarzanie geopolimerów na bazie odpadów budowlanych (cegła oraz płytki z recyklingu), generuje potencjał zakwaszenia, eutrofizacji czy niszczenia warstwy ozonowej odpowiednio w ilościach 0,2%, 0,01% oraz 4,8⁻¹⁰ % [214]. Głównym źródłem emisji dwutlenku siarki jest przemysł energetyczny oraz przemysłowe spalanie paliw, z kolei głównym źródłem pochodzenia tlenków azotu jest transport [214]. Jeśli chodzi o radiacje pyłów, to ich największymi emisjonariuszami są gospodarstwa domowe, ale również procesy przemysłowe. W przypadku mechanizmów które zostają wykorzystane w produkcji geopolimerów z odpadów kopalnianych, a więc przygotowania surowca do wykorzystania, emisja pyłów, również będzie pełniła istotną rolę w zanieczyszczaniu powietrza.

8.6.3. Ustalenie sposobu minimalizacji zagrożeń

O prawidłowy skład atmosfery można dbać poprzez:

- unowocześnienie i zmianę procesów technologicznych na mniej emisyjne:
 - zmianę paliwa,
 - zmianę technologii spalania
- instalację bardziej wydajnych „filtrów” kominowych (często nazywana „metodą końca rury”).
- zwiększanie inwestycji w ekologiczne środki transportu oraz niskoemisyjne modele samochodów.
- wprowadzanie na szeroką skalę odnawialnych źródeł energii.
- Zmniejszenie zużycia wody poprzez gromadzenie i wykorzystanie wód opadowych.

8.6.4. Ocena priorytetów możliwych poprawek i ich wykonalności

Wartości emisji dwutlenku węgla do atmosfery w niniejszym badaniu są porównywalne z ustaleniami innych badaczy [215]. Produkcja na skalę przemysłową skutkuje niższym



poborem energii, niż analizy dla skali laboratoryjnej. Istotnym elementem, który należałoby poprawić, przy wytwarzaniu płyt termoizolacyjnych z geopolimerów na bazie odpadów kopalnianych, jest sposób ich procesowania, do postaci nadającej się do wykorzystania, z zachowaniem odpowiednich parametrów wytrzymałości mechanicznej oraz przewodności cieplnej. Ten kierunek zmian, jest ważny ze względu na ograniczenie ilości deponowanych odpadów zalegających na hałdach pogórnich, które po dziesiątkach lat mogą stać się miejscami katastrofy ekologicznej, zagrażającej faunie i florze w otoczeniu tych rejonów. Newralgicznym punktem, dla produkcji każdego materiału konstrukcyjnego, czy to w przemyśle cementowym, czy materiałów syntetyzowanych z ropy naftowej jest bezpieczeństwo ludzi i zwierząt. Aktualnie każdy krok, podejmowany w celach ochrony szeroko pojętego środowiska, klimatu i zdrowia ludzi, jest niezbędny dla zachowania równowagi wszystkich składowych.



9. Dyskusja wyników badań

Uboczne produkty wydobywania węgla kamiennego, po przejściu procesów mechanicznych i termicznych charakteryzują się strukturą sprzyjającą procesowi geopolimeryzacji w odpowiednich warunkach [93], [216]. Ważną rolę w surowcach przed kalcynowaniem pełni ilość fazy amorficznej oraz kaolinitu, który po procesie prażenia przechodzi w metakaolinit o nieuporządkowanej strukturze atomowej [92]. Nie jest to jedyny wyznacznik końcowych właściwości mechanicznych i fizykochemicznych natomiast stwarza warunki do potencjalnej geopolimeryzacji [217]. Na wytwarzanie materiałów geopolimerowych w przypadku skały płonnej składa się kilka etapów: mechaniczne przygotowanie surowca, kalcynowanie, zastosowanie roztworu alkalicznego, który w reakcji z glinokrzemianami zawartymi w surowcu sprzyja powstawaniu struktury amorficzno-krystalicznej typowej dla geopolimerów. Zawartość SiO_2 w ilości od 53% do 64% oraz Al_2O_3 w ilości od 24% do 30% stanowi odpowiedni stosunek Si/Al do zajścia efektywnej syntezy geopolimerów w środowisku aktywnych jonów Na^+ , pochodzących z 10 mol/dm^3 roztworu wodorotlenku sodu z wodnym roztworem krzemianu sodu (część jonów Si pochodzi również z roztworu) [218]. Podobny skład chemiczny skały płonnej raportują inni badacze [219], [220]. Szczególnie istotne znaczenie dla powstania żelu N-A-S-H ma niska zawartość wapnia $<5\%$ w surowcach odpadowych skały płonnej [6]. Geopolimery wytworzone z odpadów wydobywczych osiągają wytrzymałość na zginanie od 5,5 MPa do 8,2 MPa, natomiast wytrzymałość na ściskanie od 21,8 MPa do 31,4 MPa [216], [221]. Analizy geopolimeru techniką FTIR pod kątem występowania odpowiednich grup funkcyjnych w tym: Si-O-T, którego pik zlokalizowany w okolicy 1030 cm^{-1} , przesuwając się w niższe wartości liczby falowej $\approx 990\text{ cm}^{-1}$ wskazują na drgania charakterystyczne dla sieci geopolimerowej i włączenie Al [222]. Uwagę na podobną obserwację zwraca się w przypadku materiałów na bazie popiołu lotnego i metakaolinu [223], [224]. Badania na materiałach geopolimerowych prowadzone z wykorzystaniem skały płonnej jako prekursora, w dużej mierze opierają się na dwuskładnikowych mieszankach [225]. Część odpadu kopalnianego zastępowana jest żużlem wielkopiecowym GGBFS, który ma znaczący wpływ na końcowe wyniki wytrzymałości na ściskanie i zginanie [170], [192]. Zhao i inni analizowali zastępowanie prekursora skały płonnej w materiale geopolimerowym z dodatkiem żużla wielkopiecowego [216]. Wytrzymałość na ściskanie geopolimerów aktywowanych alkalicznie z dodatkiem GGBFS w ilości 40%, powodował poprawę wytrzymałości na ściskanie do 46 MPa [216]. Podobny efekt uzyskano przy

zastąpieniu odpadu wydobywczego 50% zawartością żużla wielkopieczowego, wytrzymałość na ściskanie wzrastała o ponad 180% [221]. W analizie wpływu domieszek żużla na wytrzymałość na zginanie stwierdza się znaczny wzrost od 6 MPa dla 100% zawartości odpadu węglowego do 8 MPa dla 60% zawartości skały płonnej (28 dni) [226]. Zastępowanie skały płonnej dodatkiem GGBFS, tworzy połączenie w strukturze materiału dwóch żeli N-A-S-H i C-A-S-H [225]. Ocena bezpieczeństwa wpływu geopolimerów na bazie materiałów z kopalni węgla kamiennego na środowisko, wskazuje na bezpieczeństwo radiologiczne oraz bardzo niską wymywalność pierwiastków zawartych w materiałach.

Tworzenie wysokoporowatej struktury w materiałach geopolimerowych, opiera się najczęściej na wprowadzaniu chemicznych agentów porotwórczych, jak nadtlenek wodoru i proszek aluminium [227], [228]. Naukowcy opierają również swoje badania na wykorzystaniu SiC oraz spienianiu mikrofalowym [220], [229], [230]. Lekkie geopolimery z odpadów wydobywczych, wytwarzane jednakową metodą odlewania do form o wymaganych badaniami wymiarach, osiągają gęstość pozorną w zakresie od 501 kg/m³ do 835 kg/m³. Najniższa uzyskana gęstość dotyczy najwyższej 2,3% zawartości nadtlenu wodoru, spośród przebadanych próbek. Jednocześnie, materiały te charakteryzowały się najniższą wytrzymałością na ściskanie (0,69–0,81 MPa), oraz dużą powtarzalnością wyników pomiarów. Wang i inni prowadzili badania nad kalcynowaną w 800 °C skałą płonną, aktywowaną roztworem wodorotlenku sodu z dodatkiem wodnego krzemianu sodu [231]. Następnie do mieszaniny wprowadzano nadtlenek wodoru jako środek spieniający oraz karboksymetylocelulozę jako środek powierzchniowo czynny. Po 28 dniach utwardzania, przy zawartości 3% H₂O₂, uzyskano wytrzymałość na ściskanie równą 4,1 MPa oraz porowatość wynoszącą 67% [231]. W przypadku badań prowadzonych w niniejszej rozprawie doktorskiej, zastosowanie nadtlenu wodoru w niższej ilości 0,5–0,6% pozwala uzyskać wyższą wytrzymałość na ściskanie odpowiednio o 21% i 59%, przy zmianie gęstości objętościowej na 689 kg/m³ i 740 kg/m³. Współczynnik przewodzenia ciepła w dużej mierze zależy od gęstości wytworzonego materiału, ale tym samym od rodzaju użytego środka porotwórczego [220], [229]. Rezultaty pomiaru współczynnika λ uzyskane przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru są niższe niż rezultaty spienionych materiałów Wieczorek i Staszic, proszkiem aluminium, dla podobnego poziomu gęstości objętościowej – powyżej 1100 kg/m³. Zastosowanie różnych dodatków spieniających powoduje różne rezultaty badań od gęstości po wytrzymałość mechaniczną [232]. Najlepsze właściwości cieplne przy jednocześnie niskiej gęstości uzyskano dla próbki spienianej H₂O₂ w ilości 0,5%, odpowiednio 0,132 W/mK i 661 kg/m³. Dodatek naturalnych odpadowych włókien

konopnych do matrycy spienianej nadtlaniem wodoru w ilości 0,5%, powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie do 1,28 MPa, przy wysokiej porowatości – 73% oraz najniższym uzyskanym współczynniku przenikania ciepła – 0,113 W/mK. Włókna tworzą dodatkowe mostki zmieniające charakterystykę i rozkład porów w materiale. Uzyskane wyniki badań na spienionych materiałami geopolimerowymi klasyfikują je jako betony lekkie klasy III według Międzynarodowej Unii Laboratoriów i Ekspertów Materiałów, Systemów i Konstrukcji Budowlanych (RILEM), spełniając warunki [233]:

- gęstość: 240-800 kg/m³,
- wytrzymałość na ściskanie: 0,7–3,4 MPa,
- współczynnik przewodności cieplnej $\lambda \approx 0,065\text{--}0,22$ W/mK.

Wykorzystanie mieszanej metody spieniania (proszek aluminium i nadtlenek wodoru) powoduje połączenie uwalniania dwóch gazów w matrycy geopolimeru O₂ i H₂, tworzących pory, przy uzyskaniu jednocześnie dobrej średniej wytrzymałości na ściskanie 1,39 MPa i gęstości 650 kg/m³. Metoda hybrydowa użycia agentów porotwórczych w kontekście zastosowania w geopolimeryzacji wydaje się być obiecującą dla zrównoważonego korzystania ze środków spieniających i śladu węglowego jaki pozostawia za sobą ich produkcja, a przy tym uzyskania dobrych parametrów właściwości fizykomechanicznych. Materiały spieniane metodą mieszaną w ekstremalnych temperaturach wypalania do 1000 °C odnotowują stopniowy wzrost wytrzymałości na ściskanie, maksymalnie trzykrotnie większy w stosunku do próbki nie poddanej działaniu temperatury 1000 °C [219]. Podobnie w przypadku pianek geopolimerowych wytworzonych z samozapłonowej skały płonnej, aktywowanej roztworami wodorotlenku potasu i wodnego krzemianu potasu, spienianej metodą mikrofalową, wytrzymałość na ściskanie wykazuje tendencję wzrostową po wypalaniu w temperaturach do 1100 °C [219]. Wystawienie materiału na działanie temperatury 1100 °C powoduje proces witrifikacji, co zmniejsza liczbę porów ale zwiększa odporność na wysoką temperaturę [110]. Zwiększenie wytrzymałości na ściskanie może korespondować z nowymi fazami krystalicznymi: nefelin, leucyt, mullit [110], [111], co jest przedmiotem spornym, jeśli chodzi o działanie fazy nefelinu [224].

Wykorzystanie kalcynowanego kaolinu do syntetyzacji pianek geopolimerowych, przy użyciu H₂O₂ w ilościach 2,5% – 10%, prowadzi do powstania materiału o gęstości od 460 kg/m³ do 1250 kg/m³ przy zakresie porowatości 45,2% do 87,4%. Wraz ze wzrostem ilości nadtlenu wodoru, maleje współczynnik przewodnictwa cieplnego – najniższą wartość λ uzyskano dla 10% ilości H₂O₂ – 0,14 W/mK, z kolei dodatek 2,5% ilości środka



spieniającego prowadzi do $\lambda = 0,33$ W/mK. Wytrzymałość na ściskanie zmienia się wraz ze wzrostem zawartości nadtlenu wodoru mieszcząc się w zakresie od 2 MPa dla największej zawartości do 11 MPa dla najniższej ilości [108] .

Materiały odpadowe z różnych dziedzin przemysłu są szeroko badane na całym świecie, pod kątem wykorzystania na spienione produkty termoizolacyjne [234], [235], [232]. Zhao i inni badali spienione geopolimery na bazie odpadów węglowych i żużla w różnej zawartości, aktywowanych roztworem wodorotlenku sodu z wodnym roztworem krzemianu sodu, spienianych przy użyciu H_2O_2 i stearynianu wapnia jako stabilizatora struktury porowatej [236]. Dodatek żużla w ilości 10% istotnie wpływa na właściwości mechaniczne spienionych geopolimerów, które osiągają wytrzymałość na ściskanie 1,03 MPa, przy gęstości wynoszącej 460 kg/m^3 , podczas gdy zastąpienie skały płonnej w ilości 40% powoduje uzyskanie wytrzymałości na ściskanie 4,07 MPa i gęstości 625 kg/m^3 . Łozarenko i inni, wykorzystując metodę aktywacji 14 M kwasem fosforowym, samozapłonowej skały płonnej, opracowali pianki geopolimerowe przy użyciu spieniania mikrofalowego o mocy 1000 W [230]. Najniższa uzyskana gęstość pozorna wynosiła 1000 kg/m^3 dla współczynnika przewodności cieplnej $0,133 \text{ W/mK}$, przy wytrzymałości na ściskanie 8,3 MPa [230]. Wytworzenie lekkiego geopolimeru na bazie odpadu popiołu lotnego i żużla węglowego zmieszanego z roztworem wodorotlenku sodu (12 mol/dm^3) z wodnym roztworem krzemianu sodu, przeprowadzono z zastosowaniem kilku środków porotwórczych: nadtlenu wodoru r-r 30%, proszku aluminium, proszku krzemu i cynku [227]. Zastosowanie proszku cynku w ilości 3% pozwoliło na uzyskanie najlepszych rezultatów badań: gęstość na poziomie 331 kg/m^3 , wytrzymałość na ściskanie 1,17 MPa oraz przewodność cieplną $0,071 \text{ W/mK}$ [227]. Z kolei geopolimer spieniony proszkiem aluminium w ilości 2%, uzyskuje parametry użytkowe: gęstość 442 kg/m^3 , wytrzymałość na ściskanie 0,73 MPa, współczynnik przewodności cieplnej $0,098 \text{ W/mK}$ [227]. Podobnie w przypadku H_2O_2 , najlepsze właściwości uzyskano przy 2% zawartości speniacza: gęstość 359 kg/m^3 , wytrzymałość na ściskanie 0,63 MPa oraz współczynnik przewodności cieplnej $0,08 \text{ W/mK}$ [227].

W Tabeli 9.1 przedstawiono porównanie wybranych spienionych materiałów geopolimerowych, bazujących na surowcach odpadowych.

Tabela 9.1 Przegląd właściwości fizycznych, mechanicznych oraz przewodności cieplnej materiałów termoizolacyjnych

Prekursor	Aktywator	Środek spieniający	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Przewodność cieplna [W/mK]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Odniesienie
Skała płonna, włókno konopne	Roztwór NaOH (10 mol/dm ³) z wodnym roztworem krzemianu sodu)	H ₂ O ₂	538	0,113	1,28	Ta praca
Skała płonna, żużel S95	Roztwór NaOH z wodnym roztworem krzemianu sodu.	H ₂ O ₂	485–710	nie badano	1,39–4,84	[236]
Samozapalny odpad wydobywczy	Roztwór KOH (8 mol/dm ³) z wodnym roztworem krzemianu sodu.	Spienianie mikrofalowe	450	0,1	1,0	[237]
Samozapalna skała płonna	Wodny roztwór kwasu fosforowego o stężeniu 14M	Spienianie mikrofalowe	1000	0,133	7,0	[230]
Metakaolin, skała płonna, szkło odpadowe, cement	Roztwór NaOH (8 mol/dm ³) z wodnym roztworem krzemianu sodu)	H ₂ O ₂ r-r 35%	410–1410	0,08–0,117	0,7–1,23	[238]
Beton z recyklingu, odpadowy proszek szklany, żużel wielkopiecowy	Roztwór NaOH (10 mol/dm ³) z wodnym roztworem krzemianu sodu)	Gaz wodorowy (reakcja alkoholu z dodatkiem proszku aluminium)	899	0,13	4,26	[234]
Popiół lotny z biomasy, metakaolin, piasek, odpad włókna szklanego z produkcji	Roztwór NaOH (10 mol/dm ³) z wodnym roztworem krzemianu sodu)	Proszek aluminium, anioniowy środek powierzchniowo czynny	980	0,27	3,0	[235]

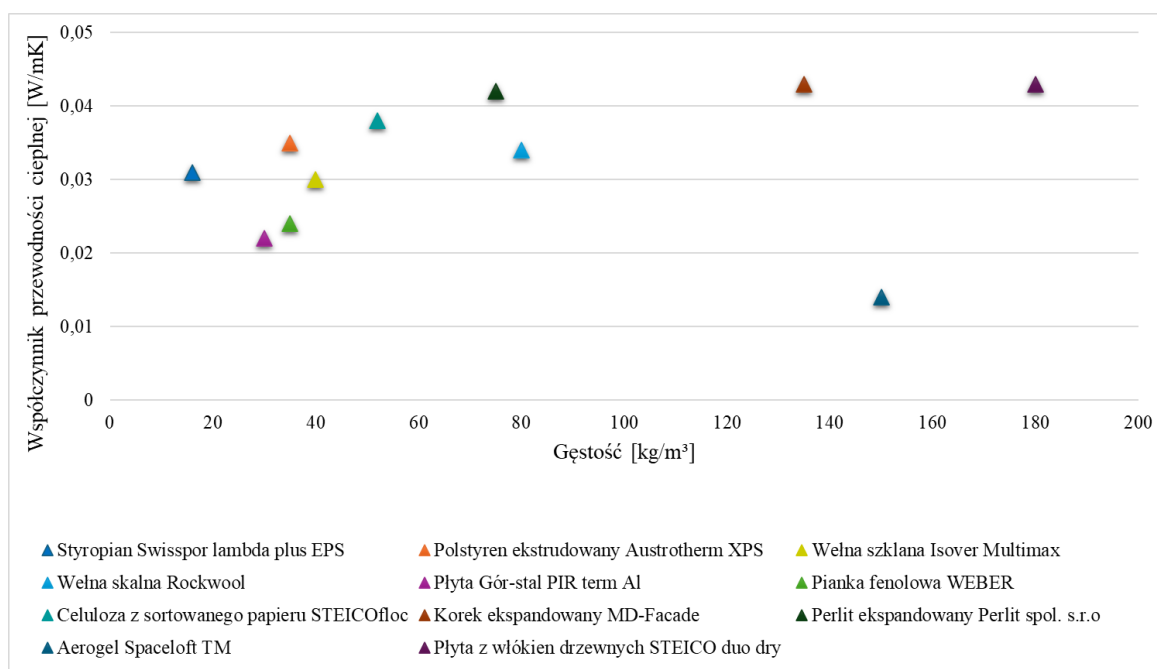


łopat turbin
wiatrowych.

Metakaolin, kruszywo ze spienionego szkła odpadowego kineskopowe go.	Roztwór NaOH (10 mol/dm ³) z wodnym roztworem krzemianu sodu)	SiC	1210	0,063 – 0,097	9,11	[232]
Metakaolin	Roztwór NaOH z wodnym roztworem krzemianu sodu.	Popiół lotny ze spalania odpadów komunalnych w którego skład wchodzi metaliczne aluminium	760	0,18	7,8	[239]
Popiół lotny, żużel wielkopieco wy, czerwony szlam z ekstrakcji tlenku glinu z boksytu	Roztwór NaOH z wodnym roztworem krzemianu sodu.	Proszek aluminium	527	0,088	2,56	[240]
Popiół lotny, piasek	Roztwór NaOH (10 mol/dm ³) z wodnym roztworem krzemianu sodu.	Proszek aluminium	620	0,12	2,82	[228]

Popularne produkty izolacyjne/termoizolacyjne powszechnie dostępne na rynku budowlanym, charakteryzują się niskim współczynnikiem przewodności cieplnej do gęstości pozornej.

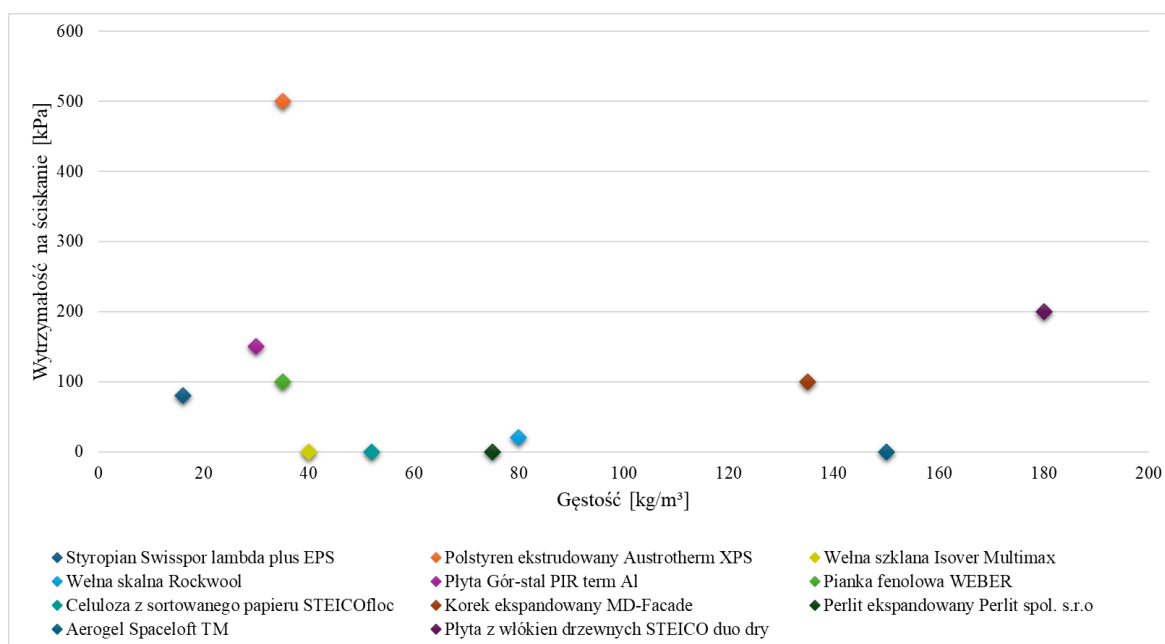
Rysunek 9.1 prezentuje porównanie właściwości cieplnych w odniesieniu do gęstości termoizolacyjnych produktów rynkowych.



Rysunek 9.1 Porównanie właściwości cieplnych produktów izolacyjnych dostępnych na rynku budowlanym

Zakres współczynnika przewodności cieplnej dla produktów takich jak: styropian (EPS) [241], płyta z pianki poliuretanowej [242], aerogel [243], polistyren ekstrudowany (XPS) [244], płyta z włókien drzewnych [245], pianka fenolowa [246], wełna szklana [247], korek ekspandowany [248], mieści się w zakresie od 0,014 W/mK dla aerogelu do 0,043 W/mK dla płyty z wełny drzewnej. Gęstość tych materiałów nie przekracza 200 kg/m³. Materiały termoizolacyjne odznaczają się bardzo niską wytrzymałością na ściskanie na poziomie do 500 kPa dla polistyrenu ekstrudowanego i do 200 kPa dla pozostałych wymienionych materiałów.

Rysunek 9.2 prezentuje porównanie właściwości mechanicznych w odniesieniu do gęstości termoizolacyjnych produktów rynkowych.



Rysunek 9.2 Porównanie właściwości mechanicznych produktów izolacyjnych dostępnych na rynku budowlanym

Dodatkową wadą stosowania tych rozwiązań na izolacje budowlane jest łatwopalność i niska odporność na wysokie temperatury. Wełna skalna [249], aerogel oraz perlit ekspandowany [250], przy dobrych parametrach współczynnika przewodności cieplnej, gęstości oraz odporności na wysokie temperatury (nawet do 1000 °C), nie są w stanie przenosić obciążeń ściskających. Wadą stosowania aerogelu jest wysoki koszt produkcji oraz kruchość.

Zaprojektowane i przebadane spienione geopolimery na bazie odpadów wydobywczych uzyskują najniższy współczynnik przewodności cieplnej na poziomie powyżej 0,1 W/mK, osiągając gęstość pozorną 538– 661 kg/m³, przy wytrzymałości 840 kPa i 1280 kPa. Dodatkowo pianki geopolimerowe, w odróżnieniu od klasycznych materiałów stosowanych na termoizolacje są odporne na wysokie temperatury (topnienie porów w podwyższonych temperaturach powoduje umacnianie materiału, oraz tworzy się faza ceramiczno-krystaliczno-amorficzna), chroniąc przed rozprzestrzenianiem ognia i emisją dymu z produktu.



10. Wnioski końcowe

Wyniki przeprowadzonych analiz mineralogicznych, termicznych i fizykochemicznych jednoznacznie wskazują na wysoki potencjał skały płonnej – odpadowego produktu procesu wydobywania węgla kamiennego – jako surowca do syntezy materiałów geopolimerowych, a tym samym potwierdzają osiągnięcie celu głównego i częściowo postawioną tezę. Zintegrowane wyniki analiz mineralogicznych (XRD), termicznych (TG-DSC), spektrometrycznych (QMS) oraz fizycznych pozwalają na potwierdzenie osiągnięcia celów szczegółowych, w tym sformułowanie następujących wniosków.

Szczegółowe cele naukowe:

- Określenie mechanizmów przemian zachodzących w surowym materiale wydobywczym w wyniku oddziaływania procesów mechanicznych i termicznych w aspekcie przygotowania surowca do procesu geopolimeryzacji (zwiększenia jego reaktywności).
 - Skała płonna zawiera znaczne ilości krzemionki (SiO_2) i tlenku glinu (Al_2O_3), co czyni ją obiecującym surowcem do syntezy geopolimerów.
 - Proces kalcynacji w $700\text{ }^\circ\text{C}$ prowadzi do skutecznej dehydroksylacji kaolinitu i powstania reaktywnego metakaolinitu, co istotnie zwiększa aktywność chemiczną materiału.
 - W trakcie ogrzewania zidentyfikowano wielostopniową emisję gazów (H_2O , CO , CO_2), dehydratację oraz dehydroksylację, potwierdzające złożony charakter termicznego rozkładu i obecność pozostałości organicznych oraz mineralnych.
 - Kalkulacja warunków kalcynacji: Optymalna temperatura wypału w zakresie $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ powinna być utrzymywana przez 4 godziny w warunkach laboratoryjnych, aby zapewnić skuteczne przekształcenie struktur kaolinitowych przy minimalnym spiekaniu.
 - Zmiany barwy surowców po wypaleniu korelują z przemianami fazowymi i obecnością tlenków żelaza, co może być wykorzystywane jako wskaźnik jakościowy stopnia transformacji materiału.
 - Kontrola uziarnienia po kalcynacji: Pomimo braku istotnych zmian w rozkładzie cząstek, należy rozważyć przesiewanie lub mielenie materiału, aby ograniczyć wtórną aglomerację i poprawić jednorodność mieszanek

- Analiza mechanizmów reakcji zachodzących podczas syntezy materiałów glinokrzemianowych z wykorzystaniem surowców odpadowych lub produktów procesów przemysłowych, w tym zmian w mikrostrukturze materiału.
 - Materiały odpadowe w środowisku geopolimerowym przechodzą szereg przemian związanych z działaniem podwyższonych temperatur w tym dehydroksylacje, tworzenie nowych faz mineralnych oraz utlenianie żelaza, powodujące przejścia kolorystyczne i brązowienie, co potwierdza całościowy charakter przemian termicznych.
 - Zastosowanie odpadów kopalnianych jako prekursora w syntezie geopolimerów umożliwia uzyskanie materiałów o dobrych właściwościach mechanicznych, zbliżonych do normatywnych betonów konstrukcyjnych.
 - Wysoka wytrzymałość geopolimerów na bazie materiałów odpadowych wydobywanych z kopalni Staszic i Wieczorek może wynikać z korzystnego składu mineralnego oraz zawartości reaktywnych faz glinokrzemianowych
- Dobór odpowiednich proporcji aktywatora w procesie syntezy ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego z uwzględnieniem dodatków porotwórczych pozwalających na otrzymywanie trwałej struktury spienionej w materiale o charakterze amorficzno-krystalicznym.
 - Najlepsze właściwości wytrzymałości na ściskanie uzyskuje się przy zastosowaniu kombinacji dwóch środków spieniających: proszku aluminium i nadtlenu wodoru (stężenie r-r 35%). Połączenie chemicznych speniaczy ze stabilizatorami strukturalnymi umożliwia efektywną kontrolę nad strukturą porowatą materiału.
 - Zastosowanie różnych mechanizmów spieniania prowadzi do uzyskania materiału o porowatej strukturze, która korzystnie wpływa na stosunek wytrzymałości mechanicznej do gęstości właściwej.
 - Zbyt mała ilość roztworu alkalicznego względem masy składnika stałego negatywnie wpływa na przebieg procesu przygotowania próbek co przekłada się na końcowe parametry wytrzymałościowe spienionych geopolimerów.
 - Niska wartość odchylenia standardowego oraz powtarzalność wyników wskazują na stabilność procesu syntezy, co potwierdza potencjał badanych materiałów do zastosowań w przemyśle budowlanym.
 - Przewodność cieplna pianek geopolimerowych zależy od wielu czynników strukturalnych i technologicznych, takich jak: gęstość materiału, charakter

i stopień porowatości, metoda spieniania, rodzaj zastosowanego prekursora, dodatków strukturalnych.

- Hydroksyetyloceluloza, jako dodatek modyfikujący reologię mieszaniny, nie wpływa na proces formowania się faz amorficznych i krystalicznych, co potwierdza jej skuteczność jako stabilizatora piany w układach geopolimerowych.
- Oddziaływanie wysokiej temperatury na spienione materiały geopolimerowe na bazie odpadów wydobywczych, prowadzi do sukcesywnych zmian ich struktury – od kruchej, porowatej do zwartej, szklisto-krystalicznej. Proces ten zwiększa wytrzymałość mechaniczną materiału, poprzez powstawanie nowych faz krystalicznych, jednocześnie obniżając właściwości izolacyjne. Struktura uzyskana w temperaturze 1000–1100 °C zapewnia dobrą odporność na wysoką temperaturę i obciążenie mechaniczne, co czyni wypalany geopolimer bardziej trwałym w warunkach ekstremalnych.

Szczegółowe cele techniczne/użytkowe:

- Opracowanie metody wytwarzania wysokoporowatych materiałów geopolimerowych o niskiej przewodności cieplnej rzędu 0,1–0,2 W/mK, w oparciu o chemiczne środki porotwórcze.
 - Wykorzystanie ubocznych produktów wydobycia węgla kamiennego w połączeniu ze środkami porotwórczymi: proszkiem aluminium i perhydrolem o stężeniu 35%, w procesie syntezy geopolimerów, pozwala na uzyskanie współczynnika przewodności cieplnej na poziomie od 0,113 W/mK do 0,194 W/mK.
 - Najlepszy stosunek współczynnika przewodności cieplnej do gęstości właściwej uzyskano dla 3 próbek spienianych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru r-r 35%.
 - Dodatek naturalnych włókien poprocesowych do porowatej matrycy geopolimerowej pozwala uzyskać niski współczynnik $\lambda = 0,113$ W/mK, przy niskiej gęstości pozornej $\rho_p = 538$ kg/m³ oraz wytrzymałości na ściskanie powyżej 1,2 MPa. Włókna tworzą dodatkowe mostki wzmacniające pomiędzy porami, powodując powstanie drobniejszej porowatości.

- Przygotowanie kompozycji materiałowej o ognioodporności i odporności na wysokie temperatury na bazie prekursora z odpadu przemysłowego z założeniem uzyskania ognioodporności na poziomie minimum REI30.
 - Najlepsze właściwości wytrzymałościowe w grupie spienionych geopolimerów różnymi kombinacjami środków spieniających, uzyskano dla metody mieszanej, włączającej uwalnianie dwóch rodzajów gazów z matrycy geopolimerowej H_2 , O_2 , przy porowatości w zakresie 69% - 80%. Materiały te wykazały dobrą odporność na działanie wysokiej temperatury do 1100 °C.
 - Spieniony panel geopolimerowy wykazuje wysoką odporność ogniową w zakresie godzinnej ekspozycji na ogień. Materiał nie emituje dymu ani ognia, zachowuje stabilność w wysokich temperaturach pod wpływem własnego obciążenia. Płyta zachowuje szczelność ogniową (E) powyżej 60 minut, integralność konstrukcyjną (nośność R) około 30 minut i izolacyjność ogniową (I) przez 25 minut. Uzyskane parametry klasyfikują płytę geopolimerową do odporności ogniowej REI 25. W związku z uzyskanymi danymi cel ten nie został osiągnięty.

Szczegółowe cele społeczno-środowiskowo-gospodarcze:

- Wkład w gospodarkę o obiegu zamkniętym, w tym redukcję odpadów – wykorzystanie min. 40% wagowo odpadów przemysłowych jako surowca do produkcji geopolimerów.
 - Przeprowadzone analizy z udziałem surowców odpadowych opierały się na wykorzystaniu ich jako prekursorów w geopolimeryzacji. Zakres ich udziału w stosunku wagowym całości masy składników suchych i roztworu alkalicznego wahał się od 61% do 71%.
 - Wykorzystanie kombinacji odpadów wydobywczych jako produktu bazowego w syntezie spienionych geopolimerów dodatkowo wzmacnianego poprocesowym włóknem konopnym, przyczynia się do rozwoju zrównoważonych modeli produkcji i konsumpcji.
- Korzyści społeczno-ekologiczne zapewniane przez produkty, zwłaszcza poprzez stosowanie materiałów, które będą skutkować mniejszym wpływem na środowisko – pozytywny wpływ na środowisko w ocenie LCA
 - Zaprojektowana i wytworzona spieniona płyta geopolimerowa w czasie swojego cyklu życia (według uproszczonej analizy LCA od kopalni do

bramy), wytwarza około 350 kg CO₂ do atmosfery przy ilości materiału 868 kg. Produkcja 1 tony cementu portlandzkiego emituje ok 850 kg CO₂, co czyni produkcję spienionego geopolimeru mniej emisyjną o około 58%.

- Efektywne zagospodarowanie odpadów – włączenie takich surowców jak odpady wydobywcze czy włókna konopne pozwala ograniczyć ilość odpadów składowanych na wysypiskach
- Ochrona zasobów naturalnych – zastępowanie surowców pierwotnymi materiałami pochodzenia wtórnego zmniejsza presję na środowisko naturalne

Technologia materiałów geopolimerowych ewoluowała z niszowej teorii do realnej alternatywy dla konwencjonalnych materiałów budowlanych. Dziś są one symbolem nowoczesnego, ekologicznego podejścia do inżynierii materiałowej, a ich potencjał rozwoju jest ogromny. W miarę postępu technologii i wzrostu świadomości ekologicznej, geopolimery mogą odegrać kluczową rolę w transformacji przemysłu budowlanego. Zastosowanie odpadowej skały płonnej w technologii geopolimerowej otwiera perspektywę wysokowartościowego zagospodarowania ubocznych produktów górnictwa, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym. Dalsze badania w tym kierunku mają szansę przyczynić się do rozwoju niskoemisyjnych materiałów budowlanych o konkurencyjnych właściwościach technicznych.

Cyfrowe projektowanie materiałów od surowca po zagospodarowanie odpadu produktu. Podejście do koncepcji Life Cycle Assessment pozwalające na zrównoważoną gospodarkę surowcami naturalnymi, a w przyszłości stopniowe zastępowanie ich tzw. surowcami wtórnymi, w tym odpadami przemysłowymi. Innowacyjne podejście od projektowania, a następnie wytwarzania materiałów wkroczyło w nową erę. Jeszcze przed próbami wytworzenia możliwa jest symulacja technologii, która pozwala na ocenę ekonomiczną i ekologiczną wydajności procesu, tak aby proponowane rozwiązanie było zgodne z koncepcją GOZ a przy tym generowało niski koszt produkcji, przy zachowaniu odpowiednich normowanych parametrów właściwości. Nowoczesne projektowanie to również coraz bardziej powszechne technologie przyrostowe, dostosowywane do różnych rodzajów materiałów, które oszczędzają surowce i są w pełni zautomatyzowane. Zmierzanie nauki i nowych technologii w kierunku zrównoważonego zarządzania zasobami naturalnymi, generowania mniejszej ilości odpadów oraz wykorzystania alternatywnych źródeł energii jest podejściem, które pomimo wielu przeszkód w przyszłości zapoczentuje



stabilną sytuacją klimatyczną. Równie ważne jak projektowanie i wdrażanie nowych materiałów jest zwrócenie uwagi w kierunku ochrony zdrowia ludzi, zwierząt, stan środowiska naturalnego, które w bliższej i dalszej perspektywie nadmiernie eksploatowane stanowią poważny problem cywilizacyjny.

Dalsze kierunki badań:

- Modyfikacje z użyciem domieszek: Warto przeprowadzić próby z dodatkami takich materiałów jak popiół lotny, żużel hutniczy czy metakaolinit, co może poprawić zarówno reologię mieszanki, jak i parametry mechaniczne oraz mikrostrukturę.
- Ocena odporności chemicznej: Dalsze badania powinny objąć trwałość materiałów w środowiskach agresywnych (kwaśnych, siarczanowych, chlorkowych), co pozwoli na klasyfikację geopolimerów pod kątem zastosowań w inżynierii środowiska i infrastruktury.



Streszczenie

W kontekście rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym, coraz większą rolę w branży budowlanej odgrywają innowacyjne rozwiązania, takie jak wykorzystanie odpadów i produktów ubocznych pochodzących z różnych procesów przemysłowych do tworzenia nowych materiałów. Zainteresowanie materiałami opartymi na surowcach wtórnych stale rośnie, o czym świadczy ponad 200 000 publikacji naukowych dostępnych w bazie ScienceDirect zawierających słowa kluczowe surowce wtórne i utylizacja. Pomimo tego rosnącego zainteresowania, ilość odpadów generowanych w przemyśle nadal rośnie. Przykładem takiego surowca odpadowego jest skała płonna, której znaczna część - około 41% - trafia na składowiska odpadów. Analiza literatury przeprowadzona w ramach niniejszej dysertacji ujawniła istotne luki badawcze w zakresie wykorzystania odpadów górniczych do produkcji wysoce porowatych materiałów geopolimerowych o potencjalnych właściwościach ognioodpornych i izolacyjnych. Badania obejmowały stopniowe etapy zagospodarowania odpadów wydobywczych – od przygotowania surowców, poprzez syntezę materiałów geopolimerowych, aż do wytworzenia spienionej płyty geopolimerowej. W pierwszym etapie przeanalizowano cztery surowce z kopalń węgla kamiennego KWK Staszic, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Wujek. Wybrane odpady przygotowano następnie do wykorzystania jako składniki mieszanek geopolimerowych i przeprowadzono ich aktywację roztworem alkalicznym. Po 28 dniach sezonowania przeprowadzono analizę właściwości mechanicznych i fizykochemicznych próbek. Na podstawie uzyskanych wyników oraz dostępności materiałów do dalszych badań wytypowano odpady z kopalni: Staszic oraz Wieczorek. W kolejnym etapie skupiono się na wykorzystaniu dostępnych na rynku środków porotwórczych, stosowanych w produkcji pianobetonu oraz dodatków stabilizujących strukturę wewnętrzną materiału. W procesie spieniania wykorzystano głównie chemiczne środki porotwórcze. Ostatnim krokiem było opracowanie laboratoryjnego prototypu spienionej płyty geopolimerowej o właściwościach izolacyjnych.

Przeprowadzone badania i analizy potwierdzają, że wykorzystanie skały płonnej w technologii geopolimerowej stanowi obiecujące rozwiązanie w zakresie zagospodarowania ubocznych produktów górnictwa, zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym. Dalsze prace badawcze w tym kierunku mogą przyczynić się do rozwoju niskoemisyjnych materiałów budowlanych o konkurencyjnych parametrach technicznych.



Summary

In the context of the development of a circular economy, innovative solutions such as the use of waste and by-products from various industrial processes to create new materials are playing an increasingly important role in the construction industry. Interest in materials based on secondary raw materials is growing steadily, as evidenced by the more than 200,000 scientific publications available in the ScienceDirect database containing the keywords: *secondary raw materials* and *utilization*. Despite this growing interest, the amount of waste generated in industry continues to increase. An example of such waste raw material is waste rock, a significant proportion of which - around 41% - ends up in landfills. The literature analysis carried out as part of this dissertation revealed significant research gaps in the use of mining waste to produce highly porous geopolymer materials with potential fireproofing and insulation properties.

The studies described in this thesis included step-by-step stages of coal waste management - from the preparation of raw materials, through the synthesis of geopolymer materials, to the production of a foamed geopolymer slab. In the first stage, four raw materials from coal mining were analyzed from mines: KWK Staszic, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Wujek. The selected wastes were then prepared for use as components of geopolymer mixtures and their activation with an alkaline solution was carried out. After 28 days of seasoning, the mechanical and physicochemical properties of the samples were analyzed. Based on the results and the availability of materials, waste from the Staszic and Wieczorek mines was selected for further research. The next stage focused on the use of commercially available blowing agents, used in the production of foam concrete, and additives to stabilize the internal structure of the material. Mainly chemical blowing agents were used in the foaming process. The final step was the development of a laboratory prototype of a foamed geopolymer slab with insulating properties.

The research and analysis carried out confirms that the use of waste rock in geopolymer technology is a promising solution for the management of mining by-products, in line with the principles of sustainable development and a closed-loop economy. Further research work in this direction can contribute to the development of low-carbon building materials with competitive technical performance.



Spis rysunków

Rysunek 1.1 Budowa struktur geopolimerowych zależna od stosunku Si/Al [51].....	16
Rysunek 1.2 Rodzaje surowców aktywowanych alkalicznie ze względu na pochodzenie [57]	19
Rysunek 1.3 Podział metod spieniania ze względu na środki porotwórcze [104].....	21
Rysunek 4.1 Schemat rozwoju prac nad spienionymi materiałami geopolimerowymi z wykorzystaniem jako prekursorów ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego	33
Rysunek 4.2 Badania wykonane na materiałach odpadowych z kopalni węgla kamiennego, charakteryzowanych pod kątem przydatności jako surowców do geopolimeryzacji	34
Rysunek 4.3 Wykonane badania na materiałach geopolimerowych na bazie odpadowych surowców wydobywczych.....	35
Rysunek 4.4 Badania wykonane na spienionych materiałach geopolimerowych, w których prekursorami do produkcji były uboczne produkty wydobywania węgla kamiennego	38
Rysunek 4.5 Badania wykonane na spienionej płycie geopolimerowej, wytworzonej ze skały płonnej pochodzącej z KWK Wieczorek	38
Rysunek 5.1 Mapa Polski z zaznaczonymi punktami pochodzenia ubocznych produktów wydobywania węgla kamiennego	40
Rysunek 5.2 Schemat opracowania mechanicznego odpadów wydobywczych: 1 – skała płonna, 2 – etap kruszenia, 3 – frakcja po kruszeniu, 4 – etap mielenia, 5 – frakcja końcowa	41
Rysunek 5.3 Fotografia materiału a) przed procesem kalcynowania, b) po procesie kalcynowania	42
Rysunek 5.4. Schemat procesu kalcynowania	43
Rysunek 5.5. Poglądowy projekt wytwarzania materiałów geopolimerowych w warunkach laboratoryjnych	46
<i>Rysunek 5.6 Spieniona płyta geopolimerowa wytworzona z surowca odpadowego pochodzącego z KWK Wieczorek</i>	<i>50</i>
Rysunek 5.7 Profil temperaturowy zarejestrowany dla analizy termogravimetrycznej surowca odpadowego KWK Wieczorek	52
Rysunek 5.8 Profil temperaturowy zarejestrowany dla badania skaningowej kalorymetrii różnicowej.....	52
Rysunek 6.1. Dyfraktogramy skał płonnych Wujek, Staszic, Sobieski przed procesem kalcynowania, z oznaczeniem zidentyfikowanych faz mineralogicznych	63



Rysunek 6.2 Procentowa zawartość poszczególnych faz w strukturze odpadów wydobywczych	65
Rysunek 6.3 Dyfraktogramy skały płonnej Wieczorek przed procesem kalcynacji oraz po procesie kalcynacji, z oznaczeniem zidentyfikowanych faz mineralogicznych.....	66
Rysunek 6.4 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Wujek z analizą grup funkcyjnych	67
Rysunek 6.5 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Wieczorek z analizą grup funkcyjnych.....	67
Rysunek 6.6 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Sobieski z analizą grup funkcyjnych.....	68
Rysunek 6.7 Widmo FTIR zarejestrowane dla surowca odpadowego z KWK Staszic z analizą grup funkcyjnych.....	68
Rysunek 6.8 Rozkład wielkości cząstek po objętości, surowca odpadu kopalnianego z KWK Wieczorek, przed i po procesie prażenia	69
Rysunek 6.9 Krzywa TG i DSC surowca odpadowego z KWK Wieczorek badanego przed procesem prażenia.....	70
Rysunek 6.10 Widma analizy termogravimetrycznej (TG) oraz spektrometrii mas sprzężonej z analizą termiczną (QMS) dla detekcji jonów o a) $m/z = 16$, b) $m/z = 18$, c) $m/z = 28$, d) $m/z = 44$, surowca z KWK Wieczorek przed procesem kalcynowania	71
Rysunek 6.11 Krzywa DSC zarejestrowana dla surowca odpadowego z KWK Wieczorek, w czasie nagrzewania i chłodzenia próbki materiału.....	73
Rysunek 6.12. Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Wujek wykonane przy powiększeniach: a) 200×, b) 500×	74
Rysunek 6.13 Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Wieczorek wykonane przy powiększeniach: a) 200×, b) 500×	74
Rysunek 6.14. Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Sobieski wykonane przy powiększeniach: a) 200×, b) 500×	75
Rysunek 6.15. Fotografie SEM cząstek proszku łupka węglowego Staszic wykonane przy powiększeniach: a) 200×, b) 500×	75
Rysunek 6.16 Pomiary wielkości ziaren proszku z KWK Wieczorek przed kalcynowaniem, zarejestrowane na elektronowym mikroskopie skaningowym, wykonane przy powiększeniu 700×	76



Rysunek 6.17 Pomiary wielkości ziaren proszku z KWK Wieczorek po kalcynowaniu, zarejestrowane na elektronowym mikroskopie skaningowym, wykonane przy powiększeniu 700×	76
Rysunek 7.1 Wytrzymałość na zginanie i zarejestrowana maksymalna siła niszcząca, geopolimerów wytworzonych z odpadowych surowców wydobywczych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic.....	80
Rysunek 7.2 Wytrzymałość na ściskanie i zarejestrowana maksymalna siła niszcząca, geopolimerów wytworzonych z odpadowych surowców wydobywczych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic.....	81
Rysunek 7.3 Widmo FTIR zarejestrowane dla materiału geopolimerowego GP Wieczorek z analizą grup funkcyjnych.....	86
Rysunek 7.4 pH wyciągu wodnego oznaczone w trakcie pomiaru wymywalności pierwiastków z materiałów geopolimerowych wytworzonych na bazie surowców odpadowych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic	87
Rysunek 7.5 Wpływ proszku aluminium i organicznego środka porotwórczego na wytrzymałość na ściskanie i gęstość pozorną geopolimerów wytworzonych z odpadu kopalnianego KWK Staszic i KWK Wieczorek	91
Rysunek 7.6 Wpływ różnych metod i ilości środków porotwórczych na wytrzymałość na ściskanie i gęstość objętościową, spienionych materiałów geopolimerowych na bazie prekursorów z KWK Staszic i KWK Wieczorek.....	92
Rysunek 7.7 Współczynnik przewodzenia ciepła λ w funkcji gęstości objętościowej spienionych geopolimerów na bazie odpadów kopalnianych KWK Staszic i KWK Wieczorek	93
Rysunek 7.8 Dyfraktogramy spienionych geopolimerów, zarejestrowane techniką XRD..	95
Rysunek 7.9 Widmo FTIR próbki FGPW-Perh(10)-Hc.....	96
Rysunek 7.10 Obraz próbki uzyskany za pomocą skanera mikroCT a) skan całej próbki, b) zaznaczenie obszarów porowatości	97
Rysunek 7.11 Obrazy mikrotomograficzne spienionego geopolimeru wytworzonego przy użyciu H_2O_2 jako środka spieniającego	98
Rysunek 7.12 Wpływ dodatków naturalnych na wytrzymałość na ściskanie i porowatość materiałów geopolimerowych wytworzonych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru r-r 35%, na bazie prekursora z KWK Wieczorek.....	99



Rysunek 7.13 Wpływ dodatków naturalnych na współczynnik przewodności cieplnej i gęstość pozorną materiałów geopolimerowych wytworzonych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru r-r 35%, na bazie prekursora z KWK Wieczorek	101
Rysunek 7.14 Współczynnik przewodności cieplnej w funkcji temperatury spienionych materiałów geopolimerowych wytworzonych na bazie odpadu kopalnianego z KWK Wieczorek, z dodatkiem naturalnych środków wzmacniających	102
Rysunek 7.15 Morfologia powierzchni próbek, uzyskana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla materiałów FGPW-Perh(10)-Hc i FGPW-Perh(10)-Nc, przy powiększeniach 100× i 1000×	103
Rysunek 7.16 Dyfraktogramy zarejestrowane metodą XRD dla materiałów FGPW-Perh(10)-Hc oraz FGPW-Perh(10)-Nc.....	105
Rysunek 7.17 Zdjęcia z mikroskopu cyfrowego spienionego materiału geopolimerowego a) bez włókna b) z włóknem konopnym	106
Rysunek 7.18 Wpływ temperatury i różnych zawartości środków spieniających na wytrzymałość na ściskanie i porowatość spienionych materiałów geopolimerowych, wytworzonych na bazie skały płonnej z KWK Wieczorek.....	108
Rysunek 7.19 Porównanie względnej wytrzymałości na ściskanie w poszczególnych temperaturach w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie w $T=20^{\circ}\text{C}$	109
Rysunek 7.20 Wykres zmiany masy spienionego geopolimeru w temperaturach 200°C do 800°C	110
Rysunek 7.21 Krzywa DSC zarejestrowana dla spienionego geopolimeru na bazie surowca odpadowego z KWK Wieczorek (FGPW-Perh(10)-Hc, w czasie nagrzewania i chłodzenia próbki materiału	111
Rysunek 7.22 Porównanie dyfraktogramów próbki o oznaczeniu FGPW-Perh(7.5)-Hc, bez wygrzewania oraz wygrzewanej w temperaturze 800°C	113
Rysunek 7.23 Porównanie dyfraktogramów próbek FGPW-Al(1.5)-Perh(7.5)-Hc, nie poddanej działaniu wysokiej temperatury i wygrzewanej w temperaturze 1000°C	114
Rysunek 7.24 Obserwacje powierzchni próbki materiału FGPW-Perh(7.5)-Hc, dla temperatur a) 20°C , b) 600°C , c) 800°C , 1100°C , przy powiększeniu 500×	117
Rysunek 7.25 Obserwacje powierzchni próbki materiału FGPW-Al(1.5)-Perh(7.5), dla temperatur a) 20°C (powiększenie 500×), b) 600°C (powiększenie 1000×), c) 800°C (powiększenie 700×), 1000°C (powiększenie 430×).....	118



Rysunek 7.26 Obserwacje powierzchni próbki materiału FGPW-Al(3)-Perh(7.5), dla temperatur a) 20 °C (powiększenie 600×), b) 600 °C (powiększenie 1000×), c) 800 °C (powiększenie 430×), 1000 °C (powiększenie 1000×).....	119
Rysunek 7.27 Temperatura rejestrowana na powierzchni spienionej płyty geopolimerowej po stronie nieogrzewanej	124
Rysunek 7.28 Wpływ środków spieniających na wytrzymałość na ściskanie i porowatość spienionych geopolimerów, przed i po teście ognioodporności	124
Rysunek 7.29 Obrazy zarejestrowane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej przy powiększeniach a) 200×, b) 1500×, płyty izolacyjnej poddanej badaniu ognioodporności. Strona przeciwna do opalania płomieniem ognia	125
Rysunek 7.30 Obrazy zarejestrowane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej przy powiększeniach a) 200×, b) 1500×, płyty izolacyjnej poddanej badaniu ognioodporności. Środkowy fragment płyty	126
Rysunek 7.31 Obrazy zarejestrowane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej przy powiększeniach a) 200×, b) 2000×, płyty izolacyjnej poddanej badaniu ognioodporności. Strona opalana otwartym płomieniem ognia	126
Rysunek 7.32 Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla geopolimerów spienionych dwoma chemicznymi środkami porotwórczymi, w tym jednym FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-ognio po badaniu ognioodporności.....	127
Rysunek 8.1 Uproszczony schemat cyklu życia produktu – skała płonna z kopalni “Wieczorek” od kołyski do bramy.....	130
Rysunek 8.2 Dane odniesienia do przeliczania wskaźników uwalniania CO ₂ do atmosfery w poszczególnych kategoriach wytwarzania energii.....	137
Rysunek 8.3 Emisja CO ₂ przez poszczególne procesy produkcji spienionej płyty geopolimerowej z uwzględnieniem transportu składników.....	138
Rysunek 8.4 Procentowy rozkład emisji CO ₂ do atmosfery w poszczególnych procesach produkcji spienionej płyty geopolimerowej	139
Rysunek 8.5 Klasyfikacja zasobów naturalnych ze względu na odnawialność i dostępność w czasie.....	140
Rysunek 9.1 Porównanie właściwości cieplnych produktów izolacyjnych dostępnych na rynku budowlanym	151
Rysunek 9.2 Porównanie właściwości mechanicznych produktów izolacyjnych dostępnych na rynku budowlanym	152



Spis tabel

Tabela 1.1 Porównanie koncepcji materiałów aktywowanych alkalicznie i geopolimerów, opracowanie na podstawie [19], [20].....	11
Tabela 1.2 Rodzaje chemicznych środków porotwórczych [104], [105].....	21
Tabela 1.3 Charakterystyka porównawcza metod spieniania geopolimerów [106]	22
Tabela 4.1 Kategoryzacja czynników wejściowych, wyjściowych i zakłóceń w procesie projektowania geopolimeru	36
Tabela 5.1 Wytworzone materiały geopolimerowe wraz z zastosowanymi składnikami....	46
Tabela 5.2 Oznaczenie wytworzonych spienionych geopolimerów z proporcjami zastosowanych składników.....	49
Tabela 5.3 Wyznaczanie porowatości za pomocą oprogramowania ImageJ, na obrazie binarnym.....	55
Tabela 6.1 Skład tlenkowy odpadów wydobywczych zarejestrowany technologią XRF ...	62
Tabela 6.2 Parametry charakteryzujące wielkość cząstek surowca z KWK Wieczorek przed i po procesie kalcynowania.....	69
Tabela 6.3 Analiza zawartości tlenków na powierzchni obserwowanego surowca z KWK Wieczorek przed procesem kalcynowania i po, wykonana techniką EDS.	77
Tabela 7.1 Obserwacje mikroskopowe powierzchni geopolimerów wytworzonych z odpadowych surowców wydobywczych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic, przy powiększeniach 50×, 1500×	82
Tabela 7.2 Analiza występowania tlenków na powierzchni obserwowanych geopolimerów GP Wujek i GP Wieczorek, wykonana techniką EDS.	84
Tabela 7.3 Analiza występowania tlenków na powierzchni obserwowanych geopolimerów GP Sobieski i GP Staszic, wykonana techniką EDS.....	85
Tabela 7.4 Wyniki pomiarów wymywalności pierwiastków i związków chemicznych, wykonanych na materiałach geopolimerowych wytworzonych na bazie surowców odpadowych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic	88
Tabela 7.5 Wyniki pomiarów promieniotwórczości materiałów geopolimerowych wytworzonych na bazie surowców odpadowych z KWK Wujek, KWK Wieczorek, KWK Sobieski, KWK Staszic.....	89
Tabela 7.6 Zestawienie informacji uzyskanych z analizy mikroCT spienionego geopolimeru	98



Tabela 7.7 Analiza zawartości tlenków wykonana techniką EDS dla materiałów FGPW-Perh(10)-Nc oraz FGPW-Perh(10)-Hc	104
Tabela 7.8 Zdjęcia spienionych próbek wykonane po różnych stopniach wygrzewania ..	112
Tabela 7.9 Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu cyfrowego dla próbki FGPW-Perh(7.5)-Hc przed i po ekspozycji na wysokie temperatury.....	115
Tabela 7.10 Zdjęcia powierzchni spienionej płyty geopolimerowej rejestrowane w czasie 60 minut trwania testu ognioodporności [206]	120
Tabela 7.11 Parametry zachowania płyty geopolimerowej REI ocenione w czasie testu ognioodporności.....	122
Tabela 7.12 Analiza chemiczna wymywalności próbki FGPW-Al(1.5)-Perh(23)-Hc-s....	128
Tabela 8.1 Etapy cyklu życia panelu geopolimerowego na bazie odpadu kopalnianego ..	131
Tabela 8.2 Proporcje składników spienionej płyty geopolimerowej na bazie odpadu kopalnianego [kg]	135
Tabela 8.3 Obróbka skały płonnej w celu nadania mu pożądanych właściwości - Zużycie energii przez używane maszyny.....	135
Tabela 8.4 Transport - Dane inwentaryzacyjne transportu do zbierania materiałów.....	135
Tabela 8.5 Zużycie energii w transporcie w etapie II	136
Tabela 8.6 Zużycie energii w etapie produkcji płyty (III)	136
Tabela 8.7 Zużycie energii w transporcie w etapie IV i VI	136
Tabela 8.8 Określenie katalogu odpadów dla płyty geopolimerowej i jej poszczególnych składowych	138
Tabela 8.9 Wymywalność pierwiastków, soli nieorganicznych i rozpuszczalnego węgla organicznego	139
Tabela 9.1 Przegląd właściwości fizycznych, mechanicznych oraz przewodności cieplnej materiałów termoizolacyjnych.....	149



Literatura

- [1] K. Sung, „A Review on Upcycling: Current Body of Literature, Knowledge Gaps and a Way Forward”, *International Conference on Environmental, Cultural, Economic and Social Sustainability*, t. 17, 2015.
- [2] „Ochrona Środowiska w 2023 r. ”, *Główny Urząd Statystyczny, Departament Rolnictwa i Środowiska*, 2024.
- [3] L. Benbahloul, J. Page, C. Djelal, M. Waqif, i L. Saâdi, „Use of alkali-activated binder as an alternative for bio-based materials manufacturing”, *Journal of Building Engineering*, t. 108, sie. 2025, doi: 10.1016/j.jobbe.2025.112868.
- [4] Z. Jwaida, A. Dulaimi, N. Mashaan, i M. A. Othuman Mydin, „Geopolymers: The Green Alternative to Traditional Materials for Engineering Applications”, 2023. doi: 10.3390/infrastructures8060098.
- [5] F. Farooq i in., „Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review”, listopad 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124762.
- [6] Y. Zuo i in., „Modeling and simulation of alkali-activated materials (AAMs): A critical review”, marzec 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.cemconres.2024.107769.
- [7] D. W. Zhang, T. T. Yang, X. G. Xu, Y. R. Wang, i H. Li, „Relationship between MO/(SiO₂+Al₂O₃) of materials—amorphous gel structure—properties of the one-part FA-Slag-based AAMs”, *J Environ Chem Eng*, t. 12, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.114519.
- [8] L. Paunescu, E. Volceanov, i B.-V. Paunescu, „HIGH STRENGTH-GEOPOLYMER BUILDING MATERIAL”, *Journal of Engineering Studies and Research*, t. 28, s. 107–115, luty 2023, doi: 10.29081/jesr.v28i4.012.
- [9] T. Udhaya Kumar, M. Vinod Kumar, S. Salunkhe, R. Cep, i E. Abouel Nasr, „Impact of geopolymer aggregate on the mechanical properties and durability characteristics of concrete”, *Front Built Environ*, t. 10, 2024, doi: 10.3389/fbuil.2024.1445954.
- [10] M. A. M. Rihan, R. O. Onchiri, N. Gathimba, i B. Sabuni, „Effect of elevated temperature on the mechanical properties of geopolymer concrete: a critical review”, *Discover Civil Engineering*, t. 1, cze. 2024, doi: 10.1007/s44290-024-00028-4.
- [11] L. Zhu i X. Zha, „Latest Progress of Mechanical Properties of Geopolymer Concrete at Elevated Temperature”, w *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics, 2023. doi: 10.1088/1742-6596/2468/1/012017.



- [12] X. Shi, Y. Feng, Y. Zhang, i Y. Su, „A comprehensive investigation on sulphate resistance of geopolymer recycled concrete: Macro and micro properties”, *Constr Build Mater*, t. 403, lis. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133052.
- [13] S. Rajendran i in., „Enhancing carbon fiber composites with fish scale biochar for superior strength and environmental sustainability”, *Clean Eng Technol*, t. 27, lip. 2025, doi: 10.1016/j.clet.2025.100996.
- [14] H. Šimonová i in., „Hybrid Geopolymer Composites Based on Fly Ash Reinforced with Glass and Flax Fibers”, *Applied Sciences (Switzerland)*, t. 14, lis. 2024, doi: 10.3390/app14219787.
- [15] A. Drabczyk, S. Kudłacik-Kramarczyk, K. Korniejenko, B. Figiela, i G. Furtos, „Review of Geopolymer Nanocomposites: Novel Materials for Sustainable Development”, maj 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/ma16093478.
- [16] M. Nasir, A. H. Mahmood, i A. A. Bahraq, „History, recent progress, and future challenges of alkali-activated binders – An overview”, maj 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136141.
- [17] Purdon A., „The action of alkalis on blast-furnace slag”, *Journal of the Society of Chemical Industry*, s. 191–202, 1940.
- [18] J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, i D. G. Brice, „Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials”, *Waste Biomass Valorization*, t. 1, s. 145–155, mar. 2010, doi: 10.1007/s12649-010-9015-9.
- [19] J. L. Provis, „Modelling the Formation of Geopolymers”, University of Melbourne, 2006.
- [20] Davidovits J., „Geopolymer Chemistry and Applications”, https://www.researchgate.net/publication/265076752_Geopolymer_Chemistry_and_Applications#fullTextFileContent.
- [21] Joseph Davidovits, „Synthesis of new high Temperature Geopolymers for Reinforced Plastics/Composites”, *SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers*, s. 151–154, 1979.
- [22] J. Tailby i K. J. D. MacKenzie, „Structure and mechanical properties of aluminosilicate geopolymer composites with Portland cement and its constituent minerals”, *Cem Concr Res*, t. 40, s. 787–794, maj 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.12.003.



- [23] Y. H. M. Amran, R. Alyousef, H. Alabduljabbar, i M. El-Zeadani, „Clean production and properties of geopolymer concrete; A review”, kwiecień 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119679.
- [24] B. Sun, G. Ye, i G. de Schutter, „A review: Reaction mechanism and strength of slag and fly ash-based alkali-activated materials”, kwiecień 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126843.
- [25] M. A. Hussain i in., „Removal of Cr(III) and Ni(II) from aqueous solution using a mixed cellulose ether-ester hydroxyethylcellulose adipate”, *Desalination Water Treat*, t. 283, s. 153–163, 2023, doi: 10.5004/dwt.2023.29231.
- [26] Y. Zheng, K. Cui, Y. Zhao, W. Wu, P. Shen, i C. S. Poon, „Development of high-performance phosphogypsum-based cementitious materials through CO₂-assisted alkali activation”, *Cem Concr Compos*, t. 162, wrz. 2025, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2025.106144.
- [27] S. S. Hossain i F. Akhtar, „Development of lightweight architecture of geopolymer via extrusion-based 3D printing for CO₂ capture”, *J Eur Ceram Soc*, t. 45, lip. 2025, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117191.
- [28] A. F. Becher, H. Zeidler, S. Gądek, i K. Korniejenko, „Shaping and Characterization of Additively Manufactured Geopolymer Materials for Underwater Applications”, *Applied Sciences (Switzerland)*, t. 15, kwi. 2025, doi: 10.3390/app15073449.
- [29] K. Korniejenko, M. Janusz, i K. Barbara, „Geopolymers in the marine environment”, w *Geopolymers and Composites: Processing Technologies and Applications*, CRC Press, 2025, s. 133–149. doi: 10.1201/9781003535683-8.
- [30] M. E. Kalaw, J. M. Kalaw, i M. A. Promentilla, „Geopolymers synthesized from philippine coal ash as sustainable alternative low heat transmission and fire-resistant material for buildings”, *ASEAN Engineering Journal*, t. 11, nr 3, 2021, doi: 10.11113/AEJ.V11.16871.
- [31] D. Cheng i in., „Projecting future carbon emissions from cement production in developing countries”, *Nat Commun*, t. 14, grudz. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-43660-x.
- [32] K. Korniejenko, W. T. Lin, i H. Šimonová, „Mechanical properties of short polymer fiber-reinforced geopolymer composites”, *Journal of Composites Science*, t. 4, 2020, doi: 10.3390/jcs4030128.
- [33] „Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2021/1119 z dnia 30 czerwca 2021 r.”, 2021.



- [34] „Cement - IEA”, <https://www.iea.org/energy-system/industry/cement>.
- [35] J. Matsimbe, M. Dinka, D. Olukanni, i I. Musonda, „Geopolymer: A Systematic Review of Methodologies”, październik 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15196852.
- [36] F. Farooq i in., „Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review”, listopad 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124762.
- [37] S. Sbahieh, G. McKay, i S. G. Al-Ghamdi, „Comprehensive Analysis of Geopolymer Materials: Properties, Environmental Impacts, and Applications”, grudzień 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/ma16237363.
- [38] J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, i J. S. J. Van Deventer, „Modeling the Formation of Geopolymers”, 2006.
- [39] Y. Zheng, Y. Jiao, A. Vasileff, i S. Z. Qiao, „The Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts”, czerwiec 2018, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/anie.201710556.
- [40] Y. Jiao i Y. Zheng, „Boosting Alkaline Hydrogen Evolution Reaction through Water Structure Manipulation”, *Angewandte Chemie - International Edition*, t. 62, sie. 2023, doi: 10.1002/anie.202307303.
- [41] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, i J. S. J. van Deventer, „The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, t. 292, s. 8–20, sty. 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.05.044.
- [42] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, i J. S. J. Van Deventer, „Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, t. 269, s. 47–58, lis. 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [43] R. Davidovits, C. Pelegris, i J. Davidovits, „Testing Commercial Metakaolins for Geopolymer Formulations Geopolymer Institute Library Standardized Method in Testing Commercial Metakaolins for Geopolymer Formulations”, 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.18109.10727/1.
- [44] Y. Chen, Z. Zhang, Z. Liu, i P. Ye, „Experimental analysis on mechanical properties of sea sand geopolymer recycled aggregate concrete”, *Constr Build Mater*, t. 457, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.139421.
- [45] Q. Yang, C. A. Davy, J. Sarazin, S. Bourbigot, i G. Fontaine, „Effect of cation in sodium/potassium-based geopolymer coatings for the fire protection of steel structures”, *Ceram Int*, luty 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.11.428.



- [46] D. N. J. Giogetti, N. Thiophine, i K. Elie, „Nanoparticles reinforced ceramic bonds derived from K-gel geopolymers composites at elevated temperature: Pore structure, micro and meso scale properties”, *J Eur Ceram Soc*, t. 44, s. 7357–7369, wrz. 2024, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.071.
- [47] N. B. Singh i B. Middendorf, „Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview”, *Constr Build Mater*, t. 237, mar. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117455.
- [48] Y. Alrefaei, H. A. Ali, J. C. Lao, J. G. Dai, i C. S. Poon, „Micro and macro properties of silico-aluminophosphate geopolymer: Role of incinerated sewage sludge ash (ISSA)”, *Constr Build Mater*, t. 416, luty 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135231.
- [49] T. Jiang, Z. Liu, X. Tian, J. Wu, i L. Wang, „Review on the impact of metakaolin-based geopolymer’s reaction chemistry, nanostructure and factors on its properties”, styczeń 2024, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134760.
- [50] N. Chuewangkam, P. Kidkhunthod, i S. Pinitsoontorn, „Direct evidence for the mechanism of early-stage geopolymerization process”, *Case Studies in Construction Materials*, t. 21, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.cscm.2024.e03539.
- [51] N. Zhang, A. Hedayat, H. G. Bolaños Sosa, J. J. González Cárdenas, G. E. Salas Álvarez, i V. B. Ascuña Rivera, „Damage evaluation and deformation behavior of mine tailing-based Geopolymer under uniaxial cyclic compression”, *Ceram Int*, t. 47, s. 10773–10785, kwi. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.194.
- [52] Q. Tian, S. Nakama, i K. Sasaki, „Immobilization of cesium in fly ash-silica fume based geopolymers with different Si/Al molar ratios”, *Science of the Total Environment*, t. 687, s. 1127–1137, paź. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.095.
- [53] M. El Alouani i in., „A comprehensive review of synthesis, characterization, and applications of aluminosilicate materials-based geopolymers”, *Environmental Advances*, t. 16, lip. 2024, doi: 10.1016/j.envadv.2024.100524.
- [54] Q. Wang i in., „Mechanical activation of metakaolin through milling: Impact on the geopolymerization process”, *J Non Cryst Solids*, t. 650, luty 2025, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123373.
- [55] S. K. Parhi i S. K. Patro, „Parametric analysis and prediction of geopolymerization process”, *Mater Today Commun*, t. 41, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.111047.

- [56] J. Davidovits, „Geopolymers - Inorganic polymeric new materials”, *Journal of Thermal Analysis*, t. 37, s. 1633–1656, sie. 1991, doi: 10.1007/BF01912193.
- [57] H. Castillo, H. Collado, T. Droguett, M. Vesely, P. Garrido, i S. Palma, „State of the art of geopolymers: A review”, styczeń 2022, *Walter de Gruyter GmbH*. doi: 10.1515/epoly-2022-0015.
- [58] J. Marczyk i in., „Optimizing the L/S Ratio in Geopolymers for the Production of Large-Size Elements with 3D Printing Technology”, *Materials*, t. 15, maj 2022, doi: 10.3390/ma15093362.
- [59] S. Zhou, C. Lu, X. Zhu, i F. Li, „Upcycling of natural volcanic resources for geopolymer: Comparative study on synthesis, reaction mechanism and rheological behavior”, *Constr Build Mater*, t. 268, sty. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121184.
- [60] J. Mikuła i M. Łach, „Potencjalne zastosowania glinokrzemianów pochodzenia wulkanicznego”,
<https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-98509412-952d-44a3-9d7c-6fbfca8a6bbc>.
- [61] R. A. Caciatori, A. G. Dal-Bó, i A. M. Bernardin, „Effect of Na⁺ alkaline activation on the geopolymerization of a pure metakaolin at room temperature”, *Miner Eng*, t. 219, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.mineng.2024.109068.
- [62] H. Choi, M. Pour-Ghaz, i S. Park, „Compressive strength degradation of metakaolin-based geopolymer with an excessively high S/A ratio: Insights from nanoindentation on N-A-S-H gel structure”, *Journal of Building Engineering*, t. 108, sie. 2025, doi: 10.1016/j.jobbe.2025.112870.
- [63] B. Figiela i K. Korniejenko, „The possibility of using waste materials as raw materials for the production of geopolymers”, *Acta Innovations*, nr 36, 2020, doi: 10.32933/ActaInnovations.36.4.
- [64] Z. Yang, Z. Chen, H. Zhu, B. Zhang, Z. Dong, i X. Zhan, „Efficient utilization of coral waste for internal curing material to prepare eco-friendly marine geopolymer concrete”, *J Environ Manage*, t. 368, wrz. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.122173.
- [65] P. Zhang, J. Ding, X. Dai, Y. Zheng, i M. Zheng, „Mechanical properties of geopolymer concrete solidified with waste materials”, *Constr Build Mater*, t. 460, sty. 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.139835.



- [66] J. Zhang, S. Zhou, D. Wang, X. Li, Z. Huo, i L. Zhang, „Curing optimization and material synergy in developing high-strength geopolymers from multile solid wastes”, *Sustain Chem Pharm*, t. 43, luty 2025, doi: 10.1016/j.scp.2024.101898.
- [67] P. Zhang, Y. Mao, Z. Gao, J. Guo, i M. Zheng, „Efficient utilization of waste drilling mud to prepare material stabilized with fly ash/slag based geopolymer for subgrade engineering”, *J Environ Manage*, t. 373, sty. 2025, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.123600.
- [68] T. Wu i in., „Development of shield waste slurry-based tail grouting material for slurry pressure balance (SPB) tunneling: A geopolymer consolidation method”, *Tunnelling and Underground Space Technology*, t. 163, wrz. 2025, doi: 10.1016/j.tust.2025.106695.
- [69] Y. Tian i in., „Mechanical behavior of waste rock-based geopolymer as a sustainable backfill material: Strength evolution and fracture mechanisms”, *Polym Test*, t. 147, cze. 2025, doi: 10.1016/j.polymertesting.2025.108826.
- [70] K. Pławecka, P. Bazan, W. T. Lin, K. Korniejenko, M. Sitarz, i M. Nykiel, „Development of Geopolymers Based on Fly Ashes from Different Combustion Processes”, *Polymers (Basel)*, t. 14, maj 2022, doi: 10.3390/polym14101954.
- [71] J. Marczyk i in., „Hybrid materials based on fly ash, metakaolin, and cement for 3d printing”, *Materials*, t. 14, lis. 2021, doi: 10.3390/ma14226874.
- [72] „PN-EN 450 Popiół lotny do betonu”.
- [73] A. Nadarajah, N. A. Mohd Nasir, N. Abu Bakar, i N. A. Safiee, „Fly ash-GGBS blended geopolymer mortar for early engineering characteristic at ambient temperature”, *Ain Shams Engineering Journal*, t. 15, lip. 2024, doi: 10.1016/j.asej.2024.102821.
- [74] H. Altawil i M. Olgun, „Optimization of mechanical properties of geopolymer mortar based on Class C fly ash and silica fume: A Taguchi method approach”, *Case Studies in Construction Materials*, t. 22, lip. 2025, doi: 10.1016/j.cscm.2025.e04332.
- [75] E. Yavuz, N. I. Kul Gul, i N. U. Kockal, „Characterization of class C and F fly ashes based geopolymers incorporating silica fume”, *Ceram Int*, t. 48, s. 32213–32225, lis. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.163.
- [76] B. Pather, S. O. Ekololu, i H. Quainoo, „Effects of aggregate types on acid corrosion attack upon fly – Ash geopolymer and Portland cement concretes – Comparative study”, *Constr Build Mater*, t. 313, grudz. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125468.



- [77] M. M. Shah i H. Li, „Utilization of lime-mixed geopolymerized rice husk ash (LGR) for balanced amelioration of collapsible soil”, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2025, doi: 10.1016/j.jrmge.2024.12.022.
- [78] A. Siddika, M. A. Al Mamun, R. Alyousef, i H. Mohammadhosseini, „State-of-the-art-review on rice husk ash: A supplementary cementitious material in concrete”, lipiec 2021, *King Saud University*. doi: 10.1016/j.jksues.2020.10.006.
- [79] H. M. Hamada, A. Al-Attar, S. Beddu, M. K. Askar, S. T. Yousif, i A. Majdi, „Impact of rice husk ash on geopolymer concrete: A literature review and future directions”, *Case Studies in Construction Materials*, t. 22, lip. 2025, doi: 10.1016/j.cscm.2025.e04476.
- [80] V. Jittin, S. N. Minnu, i A. Bahurudeen, „Potential of sugarcane bagasse ash as supplementary cementitious material and comparison with currently used rice husk ash”, marzec 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121679.
- [81] W. Chen i in., „Geopolymers prepared from industrial solid waste: Comprehensive properties and application prospects”, sierpień 2025, *Academic Press Inc*. doi: 10.1016/j.envres.2025.121518.
- [82] Z. Feng i in., „Recent advances in tailings waste as geopolymers for construction: Current challenges and prospects”, wrzesień 2025, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.mineng.2025.109439.
- [83] I. Fatimah, P. W. Citradewi, R. M. Iqbal, S. A. I. S. M. Ghazali, A. Yahya, i G. Purwiandono, „Geopolymer from tin mining tailings waste using Salacca leaves ash as activator for dyes and peat water adsorption”, *S Afr J Chem Eng*, t. 43, s. 257–265, sty. 2023, doi: 10.1016/j.sajce.2022.11.008.
- [84] B. Kłojzy-Karczmarczyk i J. Mazurek, „Propozycje rozszerzenia działań celem zagospodarowania materiałów odpadowych z górnictwa węgla kamiennego”.
- [85] W. Chen, H. Zhu, F. Liu, X. Zeng, Y. Mao, i A. Yang, „Green transformation of mining waste: Synergistic effects of coal mine drainage sludge and industrial by-products in high-performance geopolymer production and environmental benefits”, *Constr Build Mater*, t. 471, kwi. 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.140595.
- [86] M. Romero, I. Padilla, M. Contreras, i A. López-delgado, „Mullite-based ceramics from mining waste: A review”, marzec 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/min11030332.
- [87] A. Manaenkov, M. Steinerová, E. Kukleva, i J. Litoš, „EFFECT OF KAOLIN ADDITION INTO METAKAOLIN GEOPOLYMER COMPOSITE”, *Stavební obzor - Civil Engineering Journal*, t. 29, kwi. 2020, doi: 10.14311/cej.2020.01.0001.



- [88] G. Lazorenko, A. Kasprzhitskii, E. A. Yatsenko, L. Wensheng, i S. Chaudhary, „Towards coal mining waste valorization: Gangue as resource for the production of geopolymer and related alkali-activated materials”, lipiec 2025, *KeAi Communications Co.* doi: 10.1016/j.grets.2025.100205.
- [89] B. Huo, Q. Zhang, M. Li, i S. Xing, „Using recycled gangue to capture CO₂ and prepare alkali-activated backfill paste: Adsorption and microevolution mechanisms”, *Fuel*, t. 358, luty 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.130194.
- [90] Y. Cheng i in., „Preparation and characterization of coal gangue geopolymers”, *Constr Build Mater*, t. 187, s. 318–326, paź. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.220.
- [91] S. Gao, S. Zhang, i L. Guo, „Application of coal gangue as a coarse aggregate in green concrete production: A review”, listopad 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/ma14226803.
- [92] D. Kong, T. Wang, J. Zhang, T. Li, i T. Liu, „Improvement of strength and microstructure of low-carbon cementitious materials with high volume of calcined coal gangue”, *Constr Build Mater*, t. 444, wrz. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137916.
- [93] J. Chen, X. Guan, M. Zhu, i J. Gao, „Mechanism on Activation of Coal Gangue Admixture”, *Advances in Civil Engineering*, t. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/5436482.
- [94] A. El khomsi, A. Gharzouni, I. Sobrados, X. Bourbon, N. Michau, i S. Rossignol, „A MAS-NMR analysis of ²⁹Si, ²⁷Al and ¹H on the temperature's impact on geopolymer grouts derived from argillite and metakaolin”, *J Non Cryst Solids*, t. 642, paź. 2024, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123163.
- [95] Q. Wan, F. Rao, i S. Song, „Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization”, *J Non Cryst Solids*, t. 460, s. 74–80, mar. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.024.
- [96] M. Łach, „Geopolymer foams—will they ever become a viable alternative to popular insulation materials?—a critical opinion”, *Materials*, t. 14, nr 13, 2021, doi: 10.3390/ma14133568.
- [97] A. Raut, R. J. Singh, Y. S. Kannan, i Rahul, „Insulation behavior of foamed based geopolymer as a thermally efficient sustainable blocks”, *Mater Today Proc*, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.03.022.
- [98] P. Bazan, M. Łach, B. Kozub, B. Figiela, i K. Korniejenko, „The Production Process of Foamed Geopolymers with the Use of Various Foaming Agents”, 2023. doi: 10.1007/978-3-031-18130-6_5.

- [99] E. A. Yatsenko *i in.*, „Influence of Various Coal Energy Wastes and Foaming Agents on Foamed Geopolymer Materials’ Synthesis”, *Materials*, t. 16, nr 1, 2023, doi: 10.3390/ma16010264.
- [100] E. Kränzlein, H. Pöllmann, i W. Krcmar, „Metal powders as foaming agents in fly ash based geopolymer synthesis and their impact on the structure depending on the Na /Al ratio”, *Cem Concr Compos*, t. 90, s. 161–168, lip. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.02.009.
- [101] G. Moutaoukil, I. Sobrados, H. S. Gökçe, i S. Alehyen, „Effect of thermal treatment, foaming and stabilizing agents on the synthesis of fly ash-based geopolymer foams using Raman spectroscopy and ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR”, *Sustainable Chemistry for the Environment*, t. 10, cze. 2025, doi: 10.1016/j.scenv.2025.100257.
- [102] D. Yan *i in.*, „A comparative study of porous geopolymers synthesized by pre-foaming and H₂O₂ foaming methods: Strength and pore structure characteristics”, *Ceram Int*, t. 50, s. 17807–17817, maj 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.02.270.
- [103] G. Moutaoukil, I. Sobrados, S. Alehyen, i M. Taibi, „Understanding the thermomechanical behavior of geopolymer foams: Influence of rate and type of foaming agent and stabilizer”, *Chemical Data Collections*, t. 50, mar. 2024, doi: 10.1016/j.cdc.2023.101111.
- [104] D. Guo, Y.-L. Liu, i L.-P. Qian, „Foaming Processes and Properties of Geopolymer Foam Concrete”, 2024. doi: 10.5772/intechopen.1007442.
- [105] Y. L. Liu, C. Liu, L. P. Qian, A. G. Wang, D. S. Sun, i D. Guo, „Foaming processes and properties of geopolymer foam concrete: Effect of the activator”, *Constr Build Mater*, t. 391, sie. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131830.
- [106] E. A. Yatsenko *i in.*, „Influence of Various Coal Energy Wastes and Foaming Agents on Foamed Geopolymer Materials’ Synthesis”, *Materials*, t. 16, sty. 2023, doi: 10.3390/ma16010264.
- [107] D. Chen *i in.*, „Effects of waste cooking oil derivatives as a foam stabilizer on properties of foam and foamed geopolymer concrete”, *Constr Build Mater*, t. 450, lis. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.138675.
- [108] F. Matalkah, A. Ababneh, i R. Aqel, „Synthesis of calcined kaolin-based geopolymer foam: Assessment of mechanical properties, thermal insulation, and elevated temperature stability”, *Ceram Int*, t. 49, s. 9967–9977, mar. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.11.174.

- [109] C. Leiva, Y. Luna-Galiano, C. Arenas, B. Alonso-Fariñas, i C. Fernández-Pereira, „A porous geopolymer based on aluminum-waste with acoustic properties”, *Waste Management*, t. 95, s. 504–512, lip. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.06.042.
- [110] K. Traven, M. Češnovar, S. D. Škapin, i V. Ducman, „High temperature resistant fly-ash and metakaolin-based alkali-activated foams”, *Ceram Int*, t. 47, s. 25105–25120, wrz. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.241.
- [111] S. Yan, F. Zhang, X. Feng, J. Kong, B. Wang, i J. Yang, „Effect of high temperature on the mechanical properties of hierarchical porous cenosphere/geopolymer composite foams”, *Int J Appl Ceram Technol*, t. 18, s. 817–829, maj 2021, doi: 10.1111/ijac.13681.
- [112] J. Davidovits, „30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs”. [Online]. Dostępne na: www.geopolymer.org
- [113] K. Mróz, B. Figiela, i K. Korniejenko, „Fire performance and characterization of geopolymer foams using fly ash and coal gangue”, *Cement, Wapno, Beton*, t. 29, nr 3, 2024, doi: 10.32047/CWB.2024.29.3.4.
- [114] X. Zhang, X. Zhang, X. Li, D. Tian, M. Ma, i T. Wang, „Optimized pore structure and high permeability of metakaolin/fly-ash-based geopolymer foams from Al– and H₂O₂–sodium oleate foaming systems”, *Ceram Int*, t. 48, s. 18348–18360, lip. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.094.
- [115] H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M. M. A. B. Abdullah, i K. Hussin, „Thermal Resistance Variations of Fly Ash Geopolymers: Foaming Responses”, *Sci Rep*, t. 7, mar. 2017, doi: 10.1038/srep45355.
- [116] J. Wang, X. Li, Y. Hu, Y. Li, P. Hu, i Y. Zhao, „Physical and high temperature properties of basalt fiber-reinforced geopolymer foam with hollow microspheres”, *Constr Build Mater*, t. 411, sty. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134698.
- [117] H. Dai i in., „Thermal insulation performance of rock wool reinforced kaolinite-based porous geopolymer”, *Appl Clay Sci*, t. 246, grudz. 2023, doi: 10.1016/j.clay.2023.107176.
- [118] L. Benbahloul, J. Page, C. Djelal, M. Waqif, i L. Saâdi, „Use of alkali-activated binder as an alternative for bio-based materials manufacturing”, *Journal of Building Engineering*, t. 108, sie. 2025, doi: 10.1016/j.jobbe.2025.112868.
- [119] H. Assaedi, T. Alomayri, F. U. A. Shaikh, i I. M. Low, „Advances in geopolymer composites with natural reinforcement”, w *Advances in Ceramic Matrix Composites:*



- Second Edition*, Elsevier Inc., 2018, s. 461–474. doi: 10.1016/B978-0-08-102166-8.00019-0.
- [120] K. Walbrück, F. Maeting, S. Witzleben, i D. Stephan, „Natural fiber-stabilized geopolymer foams-A review”, lipiec 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma13143198.
- [121] R. A. J. Malenab, J. P. S. Ngo, i M. A. B. Promentilla, „Chemical treatment of waste abaca for natural fiber-Reinforced geopolymer composite”, *Materials*, t. 10, cze. 2017, doi: 10.3390/ma10060579.
- [122] J. H. Lee, S. Wattanasiriwech, i D. Wattanasiriwech, „Preparation of carbon fiber reinforced metakaolin based-geopolymer foams”, w *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications Ltd, 2018, s. 19–27. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.766.19.
- [123] B. Galzerano, A. Formisano, M. Durante, F. Iucolano, D. Caputo, i B. Liguori, „Hemp reinforcement in lightweight geopolymers”, *J Compos Mater*, t. 52, s. 2313–2320, lip. 2018, doi: 10.1177/0021998317744036.
- [124] Z. Moujoud, S. Sair, H. Ait Ousaleh, I. Ayouch, A. El Bouari, i O. Tanane, „Geopolymer composites reinforced with natural Fibers: A review of recent advances in processing and properties”, lipiec 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131666.
- [125] T. H. Tan, K. H. Mo, S. H. Lai, i T. C. Ling, „Investigation on the copper ion removal potential of a facile-fabricated foamed geopolymer sphere for wastewater remediation”, *Cleaner Materials*, t. 4, cze. 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100088.
- [126] K. Liang, G. Yang, X. Q. Wang, C. L. Chow, i D. Lau, „Development of effective porous geopolymer adsorbent with high strength for copper(II) ion removal”, *J Clean Prod*, t. 449, kwi. 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.141752.
- [127] S. Mesgari, A. Akbarnezhad, i J. Z. Xiao, „Recycled geopolymer aggregates as coarse aggregates for Portland cement concrete and geopolymer concrete: Effects on mechanical properties”, *Constr Build Mater*, t. 236, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117571.
- [128] Z. Podolsky, J. Liu, H. Dinh, J. H. Doh, M. Guerrieri, i S. Fragomeni, „State of the art on the application of waste materials in geopolymer concrete”, *Case Studies in Construction Materials*, t. 15, 2021, doi: 10.1016/j.cscm.2021.e00637.
- [129] Z. Tang, W. Li, V. W. Y. Tam, i C. Xue, „Advanced progress in recycling municipal and construction solid wastes for manufacturing sustainable construction materials”,



- Resources, Conservation and Recycling: X*, t. 6, 2020, doi: 10.1016/j.rcrx.2020.100036.
- [130] J. Shi i in., „Preparation and characterization of lightweight aggregate foamed geopolymer concretes aerated using hydrogen peroxide”, *Constr Build Mater*, t. 256, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119442.
- [131] X. Tian i in., „Synthesis of metakaolin-based geopolymer foamed materials using municipal solid waste incineration fly ash as a foaming agent”, *Waste Management*, t. 169, 2023, doi: 10.1016/j.wasman.2023.07.003.
- [132] M. Zhang, X. Qiu, S. Shen, L. Wang, i Y. Zang, „Mechanical and Thermal Insulation Properties of rGFRP Fiber-Reinforced Lightweight Fly-Ash-Slag-Based Geopolymer Mortar”, *Sustainability (Switzerland)*, t. 15, nr 9, 2023, doi: 10.3390/su15097200.
- [133] L. Radina, A. Sprince, L. Pakrastins, R. Gailitis, i G. Sakale, „Foamed geopolymers: a review of recent studies”, w *Journal of Physics: Conference Series*, 2023. doi: 10.1088/1742-6596/2423/1/012032.
- [134] Z. Li, R. Kondo, i K. Ikeda, „Development of foamed geopolymer with addition of municipal solid waste incineration fly ash”, *Journal of Advanced Concrete Technology*, t. 19, nr 7, 2021, doi: 10.3151/jact.19.830.
- [135] „STRATEGIC IMPLEMENTATION PLAN FOR THE EUROPEAN INNOVATION PARTNERSHIP ON Raw Materials Part I”, 2013.
- [136] A. Yousaf, A. Al Rashid, i M. Koç, „3D printing of alkali-activated geopolymers for sustainable and circular economy advancements”, wrzesień 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccc.2024.100101.
- [137] Z. Chen, H. Wang, R. Ji, L. Liu, C. Cheeseman, i X. Wang, „Reuse of mineral wool waste and recycled glass in ceramic foams”, *Ceram Int*, t. 45, s. 15057–15064, sie. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.242.
- [138] „PN-EN 206:2014 Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”.
- [139] M. Karpiński, K. D’Obyrn, E. Kmiecik, i B. Tomaszewska, „Stability assessment of the chemical composition of the water used to supply the circuits in selected power plants of TAURON Group”, w *E3S Web of Conferences*, EDP Sciences, lip. 2018. doi: 10.1051/e3sconf/20184400064.
- [140] A. Fraś, R. Przstaś, i B. Tora, „Ecological and economic aspects of the management of mining waste in TAURON mining S.A.”, w *XVIII International Coal Preparation Congress: 28 June-01 July 2016 Saint-Petersburg, Russia*, Springer International Publishing, 2016, s. 415–420. doi: 10.1007/978-3-319-40943-6_62.

- [141] A. Sobala-Gwosdz i K. Gwosdz, „„Katowice effect”? Regeneration of the site of the former Katowice coal mine through prestige cultural projects”, *Urban Development Issues*, t. 56, s. 27–40, maj 2018, doi: 10.2478/udi-2018-0010.
- [142] A. Wyrzykowska, „Spatial Transformation of Decommissioned Coal Mines Areas – Case Study of Coal Mine “Katowice””, *Architecture, Civil Engineering, Environment*, t. 17, s. 21–41, mar. 2024, doi: 10.2478/acee-2024-0002.
- [143] „Kopalnia Węgla Kamiennego «Wieczorek» - Szlak Zabytków Te...”, <https://zabytkitechniki.pl/poi/15922/kopalnia-węgla-kamiennego-wieczorek>.
- [144] „Przemysł województwa śląskiego”, https://ibrbs.pl/index.php/Przemys%C5%82_wojew%C3%B3dztwa_%C5%9B%C4%85skiego?utm_source=chatgpt.com.
- [145] „Państwowy Instytut Geologiczny”, https://geoportal.pgi.gov.pl/odpady/wytwarzanie/prognozy?utm_source=chatgpt.com.
- [146] J. Drzymała, „Podstawy mineralurgii”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, 2009.
- [147] O. C. Adesina, S. S. Volaity, B. K. Aylas-Paredes, C. Qi, A. Kumar, i N. Neithalath, „Dehydroxylation kinetics of kaolinite and montmorillonite examined using isoconversional methods”, *Appl Clay Sci*, t. 270, cze. 2025, doi: 10.1016/j.clay.2025.107776.
- [148] H. Sui, B. Wang, Z. Chen, Y. Liu, K. Sagoe-Crentsil, i W. Duan, „Optimizing calcination for low-grade calcined kaolinite clay: Reactivity and energy consumption”, *Case Studies in Construction Materials*, t. 21, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.cscm.2024.e04056.
- [149] R. A. Caciatori, A. G. Dal-Bó, i A. M. Bernardin, „Effect of Na⁺ alkaline activation on the geopolymerization of a pure metakaolin at room temperature”, *Miner Eng*, t. 219, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.mineng.2024.109068.
- [150] G. Lazorenko, A. Kasprzhitskii, E. A. Yatsenko, L. Wensheng, i S. Chaudhary, „Towards coal mining waste valorization: Gangue as resource for the production of geopolymer and related alkali-activated materials”, lipiec 2025, *KeAi Communications Co*. doi: 10.1016/j.grets.2025.100205.
- [151] M. Muraleedharan i Y. Nadir, „Factors affecting the mechanical properties and microstructure of geopolymers from red mud and granite waste powder: A review”, maj 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.02.009.



- [152] „PN-EN 12390-5: Badania betonu - Część 5: Badanie wytrzymałości na zginanie próbek do badań””
- [153] „PN-EN 12390-3: «Badania betonu - Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań»”
- [154] „PN-EN ISO 10523:2012 «Jakość wody - Oznaczanie pH»”
- [155] „PN-EN 12457-2:2006 «Charakterystyka odpadów - Wymywanie - Badanie zgodności dla wymywania materiałów ziarnistych i osadów - Część 2: Jednoetapowy test wsadowy przy stosunku ciecz/ciało stałe 10L/kg dla materiałów o uziarnienia poniżej 4mm»”
- [156] „PN-EN ISO 11885:2009 «Jakość wody - Oznaczanie wybranych pierwiastków za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)»”.
- [157] „PN-EN ISO 10304-1:2009 «Jakość wody - Oznaczanie anionów rozpuszczonych metodą chromatografii jonowej - Część 1: Oznaczanie fluorków, chlorków, azotynów, bromków, azotanów, fosforanów i siarczanów.»”.
- [158] „PN-EN ISO 18412:2007 «Jakość wody - Oznaczanie chromu (VI) - Metoda fotometryczna dla słabo zanieczyszczonych wód»”.
- [159] „PN-EN 1484:19991"Jakość wody - Wskazówki do oznaczania ogólnego węgla organicznego i rozpuszczonego węgla organicznego"”.
- [160] „PN-EN 15216:2010 «Charakteryzowanie odpadów - Oznaczanie całkowitej substancji rozpuszczonej (TDS) w wodzie i eluatach»”.
- [161] „PN-EN ISO 12846:2012/Ap1:2016-07 Jakość wody - Oznaczanie rtęci - Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) ze wzbogacaniem lub bez wzbogacania”.
- [162] „Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów”.
- [163] „Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 19 marca 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie składowisk odpadów”.
- [164] L. Brunarski i M. Dohojda, „455/2010 Badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych. Poradnik”, *Instytut Techniki Budowlanej*, 2010.
- [165] „Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach



- przemysłowych stosowanych w budownictwie, oraz kontroli zawartości tych izotopów.””.
- [166] „PN-EN 932-2:2001 «Badania podstawowych właściwości kruszyw. Metody pomniejszania próbek laboratoryjnych»”.
- [167] K. Mróz i I. Hager, „Experimental setup for assessment of concrete susceptibility to fire spalling”, w *Hager Izabela (red.): Building materials engineering – new materials and testing methods*, 129 s., ISBN 978-83-66531-54-3, Kraków: Wydawnictwo PK, 2020.
- [168] „ISO 834-1:999, Fire-resistance tests - Elements of building construction - Part 1: General requirements, 1999”.
- [169] T. H.M. i S. Unnikrishnan, „Utilization of industrial and agricultural waste materials for the development of geopolymer concrete- A review”, w *Materials Today: Proceedings*, 2022. doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.192.
- [170] X. Wang i in., „Study on the Compressive Strength and Reaction Mechanism of Alkali-Activated Geopolymer Materials Using Coal Gangue and Ground Granulated Blast Furnace Slag”, *Materials*, t. 17, sie. 2024, doi: 10.3390/ma17153659.
- [171] G. Kim i in., „Evaluation of the thermal stability of metakaolin-based geopolymers according to Si/Al ratio and sodium activator”, *Cem Concr Compos*, t. 150, lip. 2024, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105562.
- [172] Q. Yang, C. A. Davy, J. Sarazin, S. Bourbigot, i G. Fontaine, „Effect of the Al/Si ratio on intumescent Na-based geopolymer”, *Fire Saf J*, t. 148, wrz. 2024, doi: 10.1016/j.firesaf.2024.104220.
- [173] B. J. Frasson i J. C. Rocha, „Reaction mechanism and mechanical properties of geopolymer based on kaolinitic coal tailings”, *Appl Clay Sci*, t. 233, mar. 2023, doi: 10.1016/j.clay.2023.106826.
- [174] S. C. Choi i W. K. Lee, „Effect of Fe₂O₃ on the physical property of geopolymer paste”, w *Advanced Materials Research*, 2012, s. 126–129. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.586.126.
- [175] B. J. Frasson i J. C. Rocha, „Reaction mechanism and mechanical properties of geopolymer based on kaolinitic coal tailings”, *Appl Clay Sci*, t. 233, mar. 2023, doi: 10.1016/j.clay.2023.106826.
- [176] B. Zhang, H. Guo, L. Deng, W. Fan, T. Yu, i Q. Wang, „Undehydrated kaolinite as materials for the preparation of geopolymer through phosphoric acid-activation”, *Appl Clay Sci*, t. 199, grudz. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105887.



- [177] S. Singh, S. Kant Sharma, i M. Abdul Akbar, „Developing zero carbon emission pavements with geopolymers concrete: A comprehensive review”, *Transp Res D Transp Environ*, t. 110, wrz. 2022, doi: 10.1016/j.trd.2022.103436.
- [178] A. Gharzouni, L. Vidal, N. Essaidi, E. Joussein, i S. Rossignol, „Recycling of geopolymer waste: Influence on geopolymer formation and mechanical properties”, *Mater Des*, t. 94, s. 221–229, mar. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.01.043.
- [179] X. Ren, F. Wang, X. He, i X. Hu, „The Effect of CaO in the Immobilization of Cd²⁺ and Pb²⁺ in Fly Ash-Based Geopolymer”, *Clean Technologies*, t. 6, s. 1057–1075, sie. 2024, doi: 10.3390/cleantechnol6030053.
- [180] X. Chen, G. Zhu, M. Zhou, J. Wang, i Q. Chen, „Effect of Organic Polymers on the Properties of Slag-based Geopolymers”, *Constr Build Mater*, t. 167, s. 216–224, kwi. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.031.
- [181] A. Ennamri, J. Bencaid, K. Draoui, A. Ouarga, i H. A. Oualid, „Development of a new kaolinite/phase change material (PCM) composite for latent heat thermal energy storage in building applications”, *Materials Science and Engineering: B*, t. 319, wrz. 2025, doi: 10.1016/j.mseb.2025.118366.
- [182] H. Xue, X. Dong, Y. Fan, X. Ma, i S. Yao, „Study of Structural Transformation and Chemical Reactivity of Kaolinite-Based High Ash Slime during Calcination”, *Minerals*, t. 13, kwi. 2023, doi: 10.3390/min13040466.
- [183] L. Zhou, M. Gou, W. Hou, M. Zhao, J. Zhao, i Z. Shen, „Effect of thermal activation and particle size on cementitious activity of bauxite tailings”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 29, s. 78960–78972, lis. 2022, doi: 10.1007/s11356-022-21409-1.
- [184] J. Fan i in., „Characterization of thermal behavior of two types of kaolin in China by ultrafast Joule heating combined with XRD, FT-IR, TG-DSC and SEM”, *Thermochim Acta*, t. 742, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.tca.2024.179894.
- [185] H. B. Tatang i in., „Synthesis of an exfoliated kaolinite-poly(urea-formaldehyde) nanocomposite”, *RSC Adv*, t. 15, s. 3026–3039, sty. 2025, doi: 10.1039/d4ra08707k.
- [186] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, i T. Opravil, „Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study”, *Thermochim Acta*, t. 501, s. 24–29, mar. 2010, doi: 10.1016/j.tca.2009.12.018.
- [187] K. AZIZI, J. MAISSARA, M. ELMAHI CHBIHI, i Y. NAIMI, „Thermal Transformation of Kaolinite Clays: Analyzing Dehydroxylation and Amorphization



- for Improved Pozzolanic Performance”, *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, t. 25, nr 19, lip. 2024, doi: 10.62877/127-ijcbs-24-25-19-127.
- [188] M. Worzakowska, „TG/DSC/FTIR/QMS analysis of environmentally friendly poly(citronellyl methacrylate)-co-poly(benzyl methacrylate) copolymers”, *J Mater Sci*, t. 58, s. 2005–2024, sty. 2023, doi: 10.1007/s10853-022-08089-5.
- [189] P. Boguta, Z. Sokołowska, i K. Skic, „Use of thermal analysis coupled with differential scanning calorimetry, quadrupole mass spectrometry and infrared spectroscopy (TG-DSC-QMS-FTIR) to monitor chemical properties and thermal stability of fulvic and humic acids”, *PLoS One*, t. 12, grudz. 2017, doi: 10.1371/journal.pone.0189653.
- [190] A. Kijo-Kleczkowska i in., „Experimental research and prediction of heat generation during plastics, coal and biomass waste combustion using thermal analysis methods”, *Energy*, t. 290, mar. 2024, doi: 10.1016/j.energy.2023.130168.
- [191] A. Z. Khalifa, Y. Pontikes, J. Elsen, i Ö. Cizer, „Comparing the reactivity of different natural clays under thermal and alkali activation”, *RILEM Technical Letters*, t. 4, s. 74–80, maj 2019, doi: 10.21809/rilemtechlett.2019.85.
- [192] Y. Zhao, Z. Zhang, Y. Ji, L. Song, i M. Ma, „Experimental Research on Improving Activity of Calcinated Coal Gangue via Increasing Calcium Content”, *Materials*, t. 16, kwi. 2023, doi: 10.3390/ma16072705.
- [193] V. Stanislas, I. G. Mazel, F. P. Mozalin, L. Raunel, D. Z. Flora, i M. Joseph-Marie, „Study of the Curing Temperature of 600°C, 700°C and 800°C of Mouyondzi Clay on the Mechanical, Physical and Microstructural Properties of Geopolymer Obtained”, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, t. 10, s. 185–197, 2022, doi: 10.4236/jmmce.2022.102015.
- [194] Z. Getachew Debena, D. Bogale Ayenew, M. Yalew Ayalew, D. Damtew Darza, G. G. Geleso, i E. G. Beyene, „Examination of the mechanical and physical characteristics of geopolymer composites reinforced with sisal fibers”, *Mater Res Express*, t. 12, luty 2025, doi: 10.1088/2053-1591/adad3e.
- [195] G. Wagle, H. Siad, M. Lachemi, O. Mahmoodi, i M. Sahmaran, „Development of Geopolymer Foam Materials with High Concrete Waste Content”, w *Lecture Notes in Civil Engineering*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2025, s. 15–28. doi: 10.1007/978-3-031-61507-8_2.



- [196] X. Li *i in.*, „Rapid fabrication of coal gangue-based alkali activated foams and application as pH regulators”, *Mater Lett*, t. 338, maj 2023, doi: 10.1016/j.matlet.2023.134020.
- [197] Z. Zhao, X. Qu, Z. Li, T. He, i F. Li, „Preparation and characterization of geopolymer foamed concrete based on coal gangue and slag”, *Constr Build Mater*, t. 455, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.139187.
- [198] C. Rahmawati, S. Aprilia, T. Saidi, i T. B. Aulia, „Current development of geopolymer cement with nanosilica and cellulose nanocrystals”, w *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, luty 2021. doi: 10.1088/1742-6596/1783/1/012056.
- [199] O. Khouchani, A. Harmal, T. El-Korchi, M. Tao, i H. W. Walker, „Effect of cellulose nanocrystals on performance of PVA fiber-reinforced geopolymer composites: Reaction kinetics, bending behavior, and toughening mechanisms”, *Constr Build Mater*, t. 435, lip. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136727.
- [200] A. Sadoon, O. M. Hosny, M. T. Bassuoni, G. Minhas, i A. Ghazy, „Use of cellulose nanomaterials in cementitious composites reinforced with basalt/polymer pellets for repair of concrete”, *Constr Build Mater*, t. 411, sty. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134682.
- [201] J. Wang, X. Li, Y. Hu, Y. Li, P. Hu, i Y. Zhao, „Physical and high temperature properties of basalt fiber-reinforced geopolymer foam with hollow microspheres”, *Constr Build Mater*, t. 411, sty. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134698.
- [202] R. He, N. Dai, i Z. Wang, „Thermal and Mechanical Properties of Geopolymers Exposed to High Temperature: A Literature Review”, *Advances in Civil Engineering*, t. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/7532703.
- [203] K. Cao, G. Liu, H. Li, i Z. Huang, „Mechanical properties and microstructures of Steel-basalt hybrid fibers reinforced Cement-based composites exposed to high temperatures”, *Constr Build Mater*, t. 341, lip. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127730.
- [204] X. Liu *i in.*, „Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash”, *Appl Clay Sci*, t. 196, paź. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105769.
- [205] P. Rovnaník i K. Šafránková, „Thermal behaviour of metakaolin/fly ash geopolymers with chamotte aggregate”, *Materials*, t. 9, lip. 2016, doi: 10.3390/ma9070535.

- [206] K. Mróz, B. Figiela, i K. Korniejenko, „Fire performance and characterization of geopolymer foams using fly ash and coal gangue”, *Cement, Wapno, Beton*, t. 29, s. 212–232, 2024, doi: 10.32047/CWB.2024.29.3.4.
- [207] V. S. Le i in., „Fire Resistance of Geopolymer Foams Layered on Polystyrene Boards.”, *Polymers (Basel)*, t. 14, maj 2022, doi: 10.3390/polym14101945.
- [208] B. Figiela, A. Przybek, M. Hebda, i K. Korniejenko, „Eco-friendly production of foamed geopolymers based on mine waste”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, t. 121, nr 2, 2023, doi: 10.5604/01.3001.0054.3217.
- [209] „Wskaźniki emisyjności CO₂, SO₂, NO_x, CO i pyłu całkowitego dla energii elektrycznej na podstawie informacji zawartych w Krajowej bazie o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancji za rok 2023”, *Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, Instytut Ochrony Środowiska Państwowy Instytut Badawczy*, 2024.
- [210] „Ochrona Środowiska 2023”, *Główny Urząd Statystyczny, Departament Rolnictwa i Środowiska*, 2023.
- [211] „Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej”, *Dz.U. L 327 z 22.12.2000, p. 1–73*.
- [212] X. Shi i in., „Life cycle assessment and impact correlation analysis of fly ash geopolymer concrete”, *Materials*, t. 14, grudz. 2021, doi: 10.3390/ma14237375.
- [213] R. Bajpai, K. Choudhary, A. Srivastava, K. S. Sangwan, i M. Singh, „Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete”, *J Clean Prod*, t. 254, maj 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120147.
- [214] N. Mir i in., „Life cycle assessment of binary recycled ceramic tile and recycled brick waste-based geopolymers”, *Cleaner Materials*, t. 5, wrz. 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100116.
- [215] D. A. Salas, A. D. Ramirez, N. Ulloa, H. Baykara, i A. J. Boero, „Life cycle assessment of geopolymer concrete”, *Constr Build Mater*, t. 190, s. 170–177, lis. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.123.
- [216] Y. Zhao, C. Yang, C. Yan, J. Yang, i Z. Wu, „Design and Properties of Coal Gangue-Based Geopolymer Mortar”, *Buildings*, t. 12, s. 1932, lis. 2022, doi: 10.3390/buildings12111932.
- [217] F. Matalkah, A. Ababneh, i R. Aqel, „Synthesis of calcined kaolin-based geopolymer foam: Assessment of mechanical properties, thermal insulation, and elevated



- temperature stability”, *Ceram Int*, t. 49, s. 9967–9977, mar. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.11.174.
- [218] G. Kim *i in.*, „Evaluation of the thermal stability of metakaolin-based geopolymers according to Si/Al ratio and sodium activator”, *Cem Concr Compos*, t. 150, lip. 2024, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105562.
- [219] X. Li *i in.*, „Evaluation of porosity, mechanical and thermal properties of self-ignition coal gangue-based foams via fast microwave foaming”, *Journal of Building Engineering*, t. 68, cze. 2023, doi: 10.1016/j.jobbe.2023.106062.
- [220] P. Ren, R. Zhou, H. Liu, Y. Huo, i Y. Wang, „Preparation of coal gangue based foamed ceramics with SiC as blowing agent and study on its thermal insulation performance”, *Ceram Int*, t. 50, s. 31680–31690, wrz. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.05.476.
- [221] X. Wang *i in.*, „Study on the Compressive Strength and Reaction Mechanism of Alkali-Activated Geopolymer Materials Using Coal Gangue and Ground Granulated Blast Furnace Slag”, *Materials*, t. 17, sie. 2024, doi: 10.3390/ma17153659.
- [222] H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M. M. A. B. Abdullah, i K. Hussin, „Thermal Resistance Variations of Fly Ash Geopolymers: Foaming Responses”, *Sci Rep*, t. 7, mar. 2017, doi: 10.1038/srep45355.
- [223] K. Traven, M. Češnovar, S. D. Škapin, i V. Ducman, „High temperature resistant fly-ash and metakaolin-based alkali-activated foams”, *Ceram Int*, t. 47, s. 25105–25120, wrz. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.241.
- [224] M. Lahoti, K. K. Wong, E. H. Yang, i K. H. Tan, „Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature”, *Ceram Int*, t. 44, s. 5726–5734, kwi. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.226.
- [225] X. Yang, Y. Zhang, i C. Lin, „Compressive and Flexural Properties of Ultra-Fine Coal Gangue-Based Geopolymer Gels and Microscopic Mechanism Analysis”, *Gels*, t. 8, luty 2022, doi: 10.3390/gels8030145.
- [226] A. Wang *i in.*, „Research progress of resourceful and efficient utilization of coal gangue in the field of building materials”, kwiecień 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jobbe.2024.111526.
- [227] E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman, A. I. Izvarin, V. M. Kurdashov, i A. V. Ryabova, „Influence of foaming additives on the porous structure and properties of lightweight geopolymers based on ash–slag waste”, *Constr Build Mater*, t. 443, wrz. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137629.



- [228] B. Kozub, P. Bazan, R. Gailitis, K. Korniejenko, i D. Mierzwiński, „Foamed geopolymer composites with the addition of glass wool waste”, *Materials*, t. 14, wrz. 2021, doi: 10.3390/ma14174978.
- [229] X. Li i in., „Sodium-based alkali-activated foams from self-ignition coal gangue by facile microwave foaming route”, *Ceram Int*, t. 48, s. 33914–33925, lis. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.340.
- [230] G. Lazorenko, A. Kasprzhitskii, i S. Chaudhary, „One-step microwave preparation of phosphoric acid activated foams from spontaneous combustion coal gangue”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, doi: 10.1016/j.jiec.2025.06.013.
- [231] R. Wang, J. Wang, i Q. Song, „Optimized Preparation of Porous Coal Gangue-Based Geopolymer and Quantitative Analysis of Pore Structure”, *Buildings*, t. 12, grudz. 2022, doi: 10.3390/buildings12122079.
- [232] S. K. Mohammed Al-Saudi i R. Géber, „Production of lightweight geopolymer concrete with foam glass aggregate derived from cathode-ray glass waste”, *Case Studies in Construction Materials*, t. 21, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.cscm.2024.e03888.
- [233] N. A. Jaya, L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M. M. A. B. Abdullah, i K. Hussin, „Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer”, *Constr Build Mater*, t. 247, cze. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118641.
- [234] A. BERKOUCHE i in., „Modeling and optimization of eco-friendly cellular foam geopolymer with recycled concrete and glass wastes using Box-Behnken design”, *Structures*, t. 76, cze. 2025, doi: 10.1016/j.istruc.2025.109054.
- [235] L. Senff, R. M. Novais, J. Carvalheiras, i J. A. Labrincha, „Eco-friendly approach to enhance the mechanical performance of geopolymer foams: Using glass fibre waste coming from wind blade production”, *Constr Build Mater*, t. 239, kwi. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117805.
- [236] Z. Zhao, X. Qu, Z. Li, T. He, i F. Li, „Preparation and characterization of geopolymer foamed concrete based on coal gangue and slag”, *Constr Build Mater*, t. 455, grudz. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.139187.
- [237] X. Li i in., „Evaluation of porosity, mechanical and thermal properties of self-ignition coal gangue-based foams via fast microwave foaming”, *Journal of Building Engineering*, t. 68, cze. 2023, doi: 10.1016/j.jobbe.2023.106062.



- [238] C. Ziejewska, A. Bąk, K. Hodor, i M. Hebda, „Eco-Friendly Coal Gangue and/or Metakaolin-Based Lightweight Geopolymer with the Addition of Waste Glass”, *Materials*, t. 16, wrz. 2023, doi: 10.3390/ma16176054.
- [239] X. Tian i in., „Synthesis of Metakaolin-Based Geopolymer Foamed Materials Using Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash as a Foaming Agent”, 2023. doi: 10.2139/ssrn.4352973.
- [240] X. Shi i in., „Role of red mud as a foam stabilizer in geopolymer foam concrete: Enhancing stability, rheology, and mechanical performance”, *Journal of Building Engineering*, t. 105, lip. 2025, doi: 10.1016/j.jobbe.2025.112446.
- [241] „Styropian Swisspor LAMBDA MEGA WHITE fasada 031”, <https://styro24.pl/styropian-elewacyjny-c-1/styropian-swisspor-lambda-mega-white-fasada-031-p-121>.
- [242] „Płyta izolacyjna PIR termPIR AL 20 mm / 2 cm”, <https://sklep.izolacjeplr.pl/pl/p/Plyta-izolacyjna-PIR-termPIR-AL-20-mm-2-cm/256>.
- [243] „Karta charakterystyki Spaceloft, Porogel Medium Spacelot, aerogel”.
- [244] „Austrotherm XPS TOP 50 SF styropian ekstrudowany styrodur”, <https://styronet.pl/produkt/austrotherm-xps-top-50-sf-styropian-ekstrudowany-styrodur/>.
- [245] „Płyta STEICOprotect do izolacji budynku”, <https://www.drewtrans.pl/produkt/steico-protect/>.
- [246] „weber_ph930_karta_techiczna”.
- [247] „Welna szklana Isover Multimax 30 15 CM, karta techniczna”, <https://jakawelna.pl/produkt/welna-szklana-isover-multimax-30-15-cm/>.
- [248] „Korek ekspandowany FASADA (MD Facade) 30x500x1000mm”, <https://korkowy.pl/korek-ekspandowany-fasada-md-facade-30x500x1000mm.html>.
- [249] „Karta produktu Rockwool FRONTROCK SUPER”.
- [250] „E-termoizolacje.pl Izolacje Termiczne » sklep internetowy Perlit Polska perlit ekspandowany”, https://e-termoizolacje.pl/perlit-polska-perlit-ekspandowany-pl.html?srsId=AfmBOooosQfDRU2ECEvMPPHTsmERDUvUQnrjuGsVqmX0_4tZadPrYnoP.



Wykaz dorobku naukowego

Profile w bazach naukowych:

ORCID ID: [0000-0001-5493-0914](https://orcid.org/0000-0001-5493-0914)

Scopus ID: 57259162400

Sumaryczny IF = 39,1
Sumaryczna punktacja MNiSW = 2145

Staże naukowe/ Wymiany bilateralne:

- Uniwersytet Maltański, Msida, Malta. Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej, Program Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej pn. PROM. 22/03/2023 – 31/03/2023.
- Uniwersytet Nantes, Francja. Instytut Badawczy Inżynierii Lądowej i Mechanicznej – UMR CNRS 6183, Stypendium Rządu Francuskiego. 14/11/2023 – 13/12/2023.
- Techniczny Uniwersytet w Libercu, Czechy. Staż naukowy programu wymiany osobowej studentów i naukowców w ramach współpracy bilateralnej, Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej. 20/09/2021 – 19/10/2021.

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej

1. Bazan P., **Figiela B.**, Kozub B., Łach M., Mróz K., Melnychuk M., Korniejenko K.: Geopolymer foam with low thermal conductivity based on industrial waste, Materials, MDPI, vol. 17, Spec. Iss., nr 24, 2024, Numer artykułu: 6143, s. 1–19, DOI:10.3390/ma17246143, 140 punktów
2. Mróz K., **Figiela B.**, Korniejenko K.: Właściwości ogniowe i charakterystyka pianek geopolimerowych z wykorzystaniem popiołu lotnego i skały płonnej, Cement Wapno Beton, Fundacja Cement Wapno Beton, vol. 29, nr 3, 2024, s. 212–232, DOI:10.32047/cwb.2024.29.3.4, 70 punktów
3. Bazan P., Łach M., Kozub B., **Figiela B.**, Korniejenko K.: The production process of foamed geopolymers with the use of various foaming agents, W: Materials Design and Applications IV / da Silva Lucas F.M. (red.), Advanced Structured Materials, vol. 168, 2023, Springer, ISBN 978-3-031-18130-6, s. 63–74, DOI:10.1007/978-3-031-18130-6_5, 20 punktów



4. **Figiel B.**, Bąk A., Hebda M., Korniejenko K.: Eco-friendly production of foamed geopolymers based on mine waste, *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 121, nr 2, 2023, s. 341–349, DOI:10.5604/01.3001.0054.3217, 140 punktów
5. **Figiel B.**, Korniejenko K., Hebdowska-Krupa M.: Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of foamed geopolymer materials, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 54, nr 4, 2023, s. 466–473, DOI:10.1002/mawe.202200303, 40 punktów
6. Sitarz M., **Figiel B.**, Łach M., Korniejenko K., Mróz K., Castro-Gomes J., Hager I.: Mechanical response of geopolymer foams to heating – managing coal gangue in fire-resistant materials technology, *Energies*, MDPI, vol. 15, nr 9, 2022, Numer artykułu: 3363, [1–17], DOI:10.3390/en15093363, 140 punktów
7. **Figiel B.**, Korniejenko K.: The possibility of using waste materials as raw materials for the production of geopolymers, *Acta Innovations*, Centrum Badań i Innowacji Pro-Akademia, nr 36, 2020, s. 48–56, DOI:10.32933/ActaInnovations.36.4, 20 punktów

Pozostałe publikacje:

8. **Figiel B.**, Tylińczak B., Bańkosz M., Katarzyna, Nikolov A., Korniejenko K.: Studying the impact of cement-based and geopolymer concrete on the proliferation of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* in water-related applications, *Materials*, MDPI, vol. 18, nr 11, 2025, Numer artykułu: 2560, s. 1–32, DOI:10.3390/ma18112560, 140 punktów
9. Kmiotek A., **Figiel B.**, Łach M., Aruova L., Korniejenko K.: An investigation of key mechanical and physical characteristics of geopolymer composites for sustainable road infrastructure applications, *Buildings*, MDPI, vol. 15, nr 8, 2025, Numer artykułu: 1262, s. 1–18, DOI:10.3390/buildings15081262, 140 punktów
10. Drabczyk A., Kudłacik-Kramarczyk S., Korniejenko K., **Figiel B.**, Furtos G.: Review of geopolymer nanocomposites: novel materials for sustainable development, *Materials*, MDPI, vol. 16, nr 9, 2023, Numer artykułu: 3478, [1–24], DOI:10.3390/ma16093478, 140 punktów
11. Korniejenko K., Pławecka K., Bulut A., Şahin B., Azizağaoğlu G., **Figiel B.**: Development of lightweight geopolymer composites containing perlite and

- vermiculite, Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering, vol. 117, nr 2, 2023, s. 43–56, DOI:10.5604/01.3001.0053.6696, 140 punktów
12. Kozub B., Pławecka K., **Figiela B.**, Korniejenko K.: Geopolymer fly ash composites modified with cotton fibre, Archives of Materials Science and Engineering, Komitet Nauki o Materiałach PAN, vol. 121, nr 2, 2023, s. 60–70, DOI:10.5604/01.3001.0053.8487, 70 punktów
13. Kudłacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., **Figiela B.**, Korniejenko K.: Geopolymers: advanced materials in medicine, energy, anticorrosion and environmental protection, Materials, MDPI, vol. 16, nr 23, 2023, Numer artykułu: 7416, [1–21], DOI:10.3390/ma16237416, 140 punktów
14. **Figiela B.**, Brudny K., Lin W., Korniejenko K.: Investigation of mechanical properties and microstructure of construction-and demolition-waste-based geopolymers, Journal of Composites Science, MDPI, vol. 6, nr 7, 2022, Numer artykułu: 191, [1–15], DOI:10.3390/jcs6070191, 20 punktów
15. **Figiela B.**, Korniejenko K., Łach M., Azzopardi B.: A study on geopolymer composites based on waste from wind turbine blades, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, vol. 53, nr 4, 2022, s. 467–478, DOI:10.1002/mawe.202100354, 40 punktów
16. **Figiela B.**, Šimonová H., Korniejenko K.: State of the art, challenges, and emerging trends: geopolymer composite reinforced by dispersed steel fibers, Reviews on Advanced Materials Science, vol. 61, nr 1, 2022, [1–15], DOI:10.1515/rams-2021-0067, 100 punktów
17. Korniejenko K., **Figiela B.**, Ziejewska C., Marczyk J., Bazan P., Hebda M., Choińska M., Lin W.: Fracture behavior of long fiber reinforced geopolymer composites at different operating temperatures, Materials, MDPI, vol. 15, nr 2, 2022, Numer artykułu: 482, [1–17], DOI:10.3390/ma15020482, 140 punktów
18. Ziejewska C., Marczyk J., Korniejenko K., Bednarz S., Sroczyk P., Łach M., Mikula J., **Figiela B.**, Szechyńska-Hebda M., Hebda M.: 3D printing of concrete-geopolymer hybrids, Materials, MDPI, vol. 15, nr 8, 2022, Numer artykułu: 2819, [1–17], DOI:10.3390/ma15082819, 140 punktów
19. Gailitis R., **Figiela B.**, Abelkalns K., Sprince A., Sahmenko G., Choinska M., Guigou M.: Creep and shrinkage behaviour of disintegrated and non-disintegrated cement mortar, Materials, MDPI, vol. 14, nr 24, 2021, Numer artykułu: 7510, [1–13], DOI:10.3390/ma14247510, 140 punktów



20. Korniejenko K., **Figiel B.**, Miernik K., Ziejewska C., Marczyk J., Hebda M., Cheng A., Lin W.: Mechanical and fracture properties of long fiber reinforced geopolymer composites, *Materials*, MDPI, vol. 14, nr 18, 2021, Numer artykułu: 5183, [1–19], DOI:10.3390/ma14185183, 140 punktów
21. Kuciel S., **Figiel B.**: Biokompozyty z surowców odnawialnych, *MM Magazyn Przemysłowy*, nr 1-2 (134), 2014, s. 38–41

Publikacje pokonferencyjne

1. **Figiel B.**, Korniejenko K., Bulut A., Şahin B., Azizağaoğlu G., Pławecka K., Kozub B.: Influence of the size of milled coal gangue particles on the mechanical properties of geopolymers, *Materials Proceedings*, MDPI, vol. 13, nr 1, 2023, Numer artykułu: 4, s. 1–7, DOI:10.3390/materproc2023013004, 5 punktów
2. Korniejenko K., Bazan P., **Figiel B.**, Kozub B., Łach M.: Characterization of mine tailings as raw materials for geopolymer synthesis – mineralogical composition, W: *Proceedings M2D2022 : 9th International Conference on Mechanics and Materials in Design*, Funchal/Portugal, 26-30 June 2022 / Silva Gomes J.F., Meguid S.A. (red.), 2022, INEGI-FEUP, ISBN 978-989-54756-3-6, s. 1081–1094, 5 punktów
3. Korniejenko K., **Figiel B.**, Łach M., Kozub B.: Eco-friendly composites-environmental assessment of mine tailings-based geopolymers, *Materials Proceedings*, MDPI, vol. 15, nr 1, 2024, Numer artykułu: 94, s. 1–6, DOI:10.3390/materproc2023015094, 5 punktów
4. Korniejenko K., **Figiel B.**, Pławecka K., Bulut A., Şahin B., Azizağaoğlu G., Łach M.: Characterization of a coal shale from marcel mining as raw material for geopolymer manufacturing, *Materials Proceedings*, MDPI, vol. 13, nr 1, 2023, Numer artykułu: 21, s. 1–8, DOI:10.3390/materproc2023013021, 5 punktów
5. Korniejenko K., Pławecka K., Bazan P., **Figiel B.**, Kozub B., Mróz K., Łach M.: Green building materials for circular economy - geopolymer foams, *Proceedings of Engineering and Technology Innovation*, vol. 25, 2023, s. 26–34, DOI:10.46604/peti.2023.11997, 5 punktów
6. Bąk A., **Figiel B.**, Łach M., Gailitis R., Lin W., Korniejenko K.: Mechanical properties of hybrid cotton and steel fiber reinforced fly-ash based geopolymer composites, W: *EuroCoalAsh 2021 Conference "International Conference for Promoting*

- the Use of Coal Combustion Products (CCPs) in Construction" : conference proceedings, 2021, Aristotle University of Thessaloniki, s. 162–172, 5 punktów
7. Pławecka K., **Figiel B.**, Korniejenko K.: Waste materials from combustion processes and mining industry – assessment of the possibility of using fly ashes in geopolymerization, W: EuroCoalAsh 2021 Conference "International Conference for Promoting the Use of Coal Combustion Products (CCPs) in Construction" : conference proceedings, 2021, Aristotle University Research Dissemination Center (KEDEA), s. 173–183, 5 punktów
 8. Grela A., Łach M., Korniejenko K., Mierzwiński D., Bajda T., Hebda M., **Figiel B.**: Management of mining wastes through their transformation into useful sorbent, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Institute of Physics Publishing Ltd., vol. 942, 2021, Numer artykułu: 012007, [1–7], DOI:10.1088/1755-1315/942/1/012007, 5 punktów
 9. Pławecka K., **Figiel B.**, Grela A., Buczkowska K.: Geopolymers based on plasma incineration waste as a material for circular economy, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Institute of Physics Publishing Ltd., vol. 942, 2021, Numer artykułu: 012008, [1–12], DOI:10.1088/1755-1315/942/1/012008, 5 punktów
 10. Łach M., Mikuła J., Lin W., Bazan P., **Figiel B.**, Korniejenko K.: Development and characterization of thermal insulation geopolymer foams based on fly ash, Proceedings of Engineering and Technology Innovation, vol. 16, 2020, s. 23–29, DOI:10.46604/peti.2020.5291, 5 punktów

Konferencje naukowe (aktywny udział):

- IX edycja konferencji „Innowacyjne pomysły młodych naukowców: Nauka – Startup-Przemysł” – 2–3.06.2025, Kraków, Polska, prezentacja: „Nowoczesne materiały geopolimerowe do ochrony konstrukcji podwodnych: trwałość w środowiskach solno – kwasowych”.
- 10th Scientific-Technical Conference: E-mobility, Sustainable Materials and Technologies MATBUD 2023, 19–21.04.2023, Kraków, Polska, prezentacja: “Influence of the size of milled coal gangue particles on the mechanical properties of geopolymers”.



- 15th International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, ACEX 2022, 3–7.07.2022, Florencja, Włochy, prezentacja: “Influence of elevated temperatures on mechanical properties of foamed geopolymer materials”.
- 3rd International Congress of Kazasar Scientific Research, 7–9.01.2022, Baku, Azerbaijan, wystąpienie online: “Hybrid geopolymer composites organic-inorganic”.
- Eurocoalash 2021, Thessaloniki, Grecja, 2–4.11.2021, prezentacja: “Mechanical Properties of Hybrid Cotton and Steel Fiber Reinforced Fly-Ash Based Geopolymer Composites”.
- 14th International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, ACEX 2021, 4–8.07.2021, Malta, prezentacja: “A study on geopolymer composites based on waste from wind turbine blades”.
- XXI Conference of PHD Students and Young Scientists, Wrocław, Polska, 23–25.06.2021, wystąpienie online: “Management of mining wastes through their transformation into useful sorbent material”.
- 2nd Annual International Turkic World Congress on Science and Engineering (TURK-COSE 2020), Astana – Kazakhstan, 14–15.11.2020, wystąpienie online: “A study on water absorption in geopolymer composites”.
- 9th Scientific-Technical Conference: E-mobility, Sustainable Materials and Technologies MATBUD'2020, 19–21.10.2020, Kraków, Polska, wystąpienie online: “The influence of fibre pre-treatment on the mechanical properties of the geopolymer composites”.
- VI międzynarodowa konferencja: „Innowacyjne pomysły młodych naukowców: Nauka, Start-up, Przemysł”, Kraków, Polska, 11.05.2020, wystąpienie online: „Możliwości wykorzystania materiałów odpadowych jako surowca do wytwarzania geopolimerów”.
- VIII edycja ogólnopolskiej konferencji młodych naukowców: „Dokonania Naukowe Doktorantów”, Kraków, Polska, 27–28.04.2020, wystąpienie online: „Badania i wykonywanie lekkich paneli z geopolimerów” – wyróżnienie.

Udział w projektach badawczych:

1. Projekt pod nazwą: „Rozwój systemów uzdatniania wody przeciwdziałających eutrofizacji jezior na bazie zeolitów otrzymywanych z odpadów przemysłowych”, M-ERA.NET 3 Call 2023, 06/2024–05/2027, nr M-ERA.NET3/2023/67/Clean Lake, Okres zatrudnienia: 02/2025 – 05/2027
2. Projekt pod nazwą: „Opracowanie kompozytów geopolimerowych jako materiału do ochrony niebezpiecznych wraków i innych krytycznych konstrukcji podwodnych przed

- korozją”, M-ERA.NET 3 Call 2021, 06/2022–08/2025, nr M-ERA.NET3/2021/71/MAR-WRECK/2022, Okres zatrudnienia: 10/2023 – 08/2025.
3. Projekt pod nazwą: „Jednorazowe kompostowalne sztuce i naczynia”, dofinansowane w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 – „Szybka ścieżka”, nr POIR.01.01.01-00-0880/20. Okres zatrudnienia: 04/2021 – 09/2022.
 4. Projekt pod nazwą: „Pianki geopolimerowe o niskiej przewodności cieplnej wytwarzane na bazie odpadów przemysłowych jako innowacyjny materiał dla gospodarki o obiegu zamkniętym”, NCBiR, LIDER X, 01/2020–09/2023, LIDER/31/0168/L-10/18/NCBR/2019.
 5. Projekt pod nazwą: “Fibers reinforced geopolymers” (FiReG) finansowany przez NAWA, program wymiany bilateralnej naukowców z Republiki Czeskiej i Polski, 01/2019–12/2022, nr PPN/BCZ/2019/1/00005/U/00001.

Nagrody zespołowe:

1. Platynowy medal na targach: „18. International Invention and Innovation Show INTARG”, 3–5.06.2025 za wynalazek: “Method of obtaining a porous geopolymer composite reinforced with natural fibers”, zespół w składzie: Kinga Korniejenko, Michał Łach, Karolina Brudny, Beata Figiela, Barbara Kozub.
2. Srebrny medal na targach: „2023 Kaohsiung International Invention & Design EXPO”, 30.11–02.12.2023 za wynalazek: “An innovative material for circular economy – a low thermal conductivity geopolymer foams produced with industrial wastes”, zespół w składzie: Kinga Korniejenko, Michał Łach, Barbara Kozub, Beata Figiela, Katarzyna Mróz, Patrycja Bazan, Kinga Setlak.

Aktywność związana z popularyzacją nauki:

1. Przygotowanie oraz prezentacja stanowisk laboratoryjnych promujących, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej na Małopolskiej Nocy Naukowej, 30.09.2022, Kraków.
2. Prezentacja stanowisk badawczych na dniu inżynierii materiałowej, 28.03.2025, Kraków.