

Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

mgr inż. Piotr Górak

Rozprawa doktorska

**Metoda wytwarzania oraz właściwości fizyczne i użytkowe
lekkiego kruszywa kompozytowego**

Promotor:

dr hab. inż. Przemysław Postawa, prof. PCz.

Promotor pomocniczy:

dr inż. Bogdan Langier

Częstochowa, 2023

Niniejszą pracę dedykuję najbliższym osobom, które we mnie cały czas wierzyły:

Mojej żonie **Monice** za inspirację, nieustanną motywację i pomoc.

Mojemu synowi **Kacprowi** za zainteresowanie i wsparcie.

Spis treści

Źródła finansowania badań.....	5
Streszczenie	6
Summary.....	7
Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń	8
1. Wstęp.....	9
2. Przegląd literatury.....	11
2.1 Zagospodarowanie odpadów z tworzyw sztucznych	11
2.2 Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania	16
2.3 Wykorzystanie PET jako składnika betonu lub zapraw cementowych....	18
2.3.1 PET jako składnik UPR w betonach polimerowych	22
2.3.2 Odpadowy PET jako włókna w kompozytach na bazie cementu	23
2.3.3 Odpadowy PET jako kruszywo w kompozytach na bazie cementu	27
2.3.4 Podsumowanie przeglądu literatury.....	42
3. Cel i tezy pracy	44
4. Wstępny eksperyment - wytworzenie lekkiego kruszywa kompozytowego.	46
4.1. Materiały	48
4.1.1. Politereftalan etylenu - funkcja rdzenia	48
4.1.2. Popioły lotne - funkcja wypełniacza	50
4.2 Wstępne wyniki eksperymentu – lekkie kruszywo kompozytowe CLA... ..	54
4.4 Wyniki badań kruszyw CLA	56
4.4 Wyniki wstępnych badań aplikacyjnych kruszyw CLA.....	58
4.4.1 Etap 1	58
4.4.2 Etap 2	66
4.4.3 Analiza mikrostruktury kompozytów cementowych z dodatkiem	71
płatków PET i kruszyw CLA	71
5. Technologia wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego.....	78
5.1 Projekt procesu.....	78
5.2 Projekt, budowa i uruchomienie stanowiska pilotażowego do	79
wytwarzania lekkich kruszyw kompozytowych	79
5.3 Scenariusz eksperymentu	81
5.4 Analiza wyników i wnioski z przeprowadzonego eksperymentu	84
5.4.1 Wstępna weryfikacja jakościowa wytworzonych kruszyw	84
kompozytowych na podstawie oceny makroskopowej.....	84
5.4.2 Wstępne wnioski z eksperymentu.....	96
6. Opracowanie nowych składów kruszywa kompozytowego dla wybranych	98
parametrów procesu technologii wytwarzania	98
6.1 Materiały	98
6.2 Lekkie kruszywo ultrakompozytowe – właściwości.....	100
6.3 Lekkie kruszywo ultrakompozytowe – dodatkowe badania	105
6.4 Lekkie kruszywo ultrakompozytowe – wstępne badania aplikacyjne....	111

7. Lekkie kruszywo ultrakompozytowe UCLA – celowane badania aplikacyjne	118
7.1 Materiały	118
7.2 Zakres badań	120
7.3 Założenia recepturowe	120
7.4 Wyniki podstawowych badań wraz z analizą	121
7.5 Wyniki wykonanych badań dodatkowych wraz z komentarzami	128
7.7 Wnioski z przeprowadzonych badań SLS	132
7.7 Analiza mikrostruktury stwardniałych podkładów podłogowych	134
7.7.1 Wyniki analizy seria SLS „A”	135
7.7.2 Wyniki analizy seria SLS „B”	136
7.7.3 Wyniki analizy seria SLS „C”	137
7.7.4 Wyniki analizy seria SLS „D”	137
7.7.5 Wyniki analizy seria SLS „E”	139
7.7.6 Wyniki analizy seria SLS „F”	141
7.7.7 Wyniki analizy seria SLS „P”	142
7.7.8 Wnioski po przeprowadzeniu analizy SEM/EDS	143
8. Optymalizacja procesu wytwarzania lekkiego kruszywa ultrakompozytowego	144
8.1 Ocena skuteczności modyfikacji metody wytworzenia kruszyw UCLA	146
8.3 Wstępne wnioski	148
8.3 Badania kruszyw wytworzonych w zmodyfikowanym procesie wytwarzania przy wykorzystaniu różnych mineralnych materiałów odpadowych	149
8.3.1 Wybór mineralnych materiałów odpadowych	149
8.3.2 Wytworzenie kruszyw UCLA na bazie omawianych ubocznych produktów spalania	152
8.4 Dodatkowe badania kruszyw UCLA	156
9. Zasadnicze badania aplikacyjne lekkich kruszyw ultrakompozytowych	159
9.1. Porównanie właściwości betonów – założenia recepturowe i badawcze	159
9.2 Wyniki badań mieszanki betonowej	160
9.3 Wyniki badań podstawowych właściwości betonu	165
9.5 Wyniki badań trwałościowych betonu	173
9.5 Cyrkularność betonów wykonanych przy zastosowaniu UCLA	177
10. Wnioski	182
Literatura	
Spis zamieszczonych tablic	
Spis zamieszczonych rysunków	

Źródła finansowania badań

Badania do niniejszej pracy doktorskiej były częściowo finansowane ze środków pozyskanych z projektów:

- Inkubatora Innowacyjności 2.0 zrealizowanym przy współpracy z Centrum Transferu Technologii Politechniki Częstochowskiej w ramach projektu - *Budowa pilotażowej instalacji do wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego CLA*
- Inkubatora Innowacyjności 4.0 zrealizowanym przy współpracy z Centrum Transferu Technologii Politechniki Częstochowskiej w ramach projektu - *Podwyższenie poziomu gotowości technologicznej do wprowadzenia na rynek lekkiego kruszywa kompozytowego i ultrakompozytowego poprzez wykonanie szczegółowych badań właściwości kruszyw oraz badań aplikacyjnych w betonie cementowym.*

Część badań kompozytów cementowych oraz badań surowców wykonano dzięki uprzejmości CEMEX Polska Sp. z o.o. w laboratoriach firmy.

Streszczenie

Niniejsza dysertacja opisuje proces prowadzenia eksperymentów oraz badań związanych z opracowaniem technologii wytwarzania lekkich kruszyw kompozytowych skomponowanych z materiałów o skrajnie różnych właściwościach i pochodzących z różnych strumieni odpadów. W początkowej fazie, opracowano pilotażowe stanowisko do wytwarzania kruszywa sztucznego w oparciu o założone materiały w powtarzalnych i kontrolowanych warunkach. Następnie przeanalizowano wpływ warunków procesu wytwarzania (czas, temperatura) i proporcji zastosowanych składników na podstawowe właściwości samych kruszyw.

W toku prowadzonych badań opracowano technologię produkcji lekkich kruszyw sztucznych wykorzystując obróbkę termiczną mieszaniny odpadów pokonsumenckich z termoplastycznego polimera PET (politereftalanu etylenu) oraz ubocznych produktów spalania. W wyniku kolejnych udoskonaleń procesu, finalnie opracowano metodę wytwarzania, która pozwoliła na uzyskanie lekkich kruszyw ultrakompozytowych o charakterystycznej, porowatej budowie pojedynczego ziarna przypominającego w swojej strukturze pumeks.

W pracy szczególną uwagę poświęcono badaniom aplikacyjnym wytworzonych kruszyw jako kluczowych dla potwierdzenia użyteczności takiego materiału w funkcji składnika betonu cementowego. Analiza uzyskanych wyników badań podstawowych właściwości kompozytów cementowych wykonanych przy zastosowaniu wytworzonych kruszyw kompozytowych posłużyła także do kolejnych modyfikacji procesu i technologii wytwarzania.

Dodatkowo dla wykonanych kompozytów cementowych zawierających w swoim składzie różne typy kruszyw kompozytowych, powstałych według tej samej opisanej technologii produkcji, ale z innych mineralnych materiałów odpadowych wykonano szereg badań trwałościowych istotnych z punktu widzenia pracy konstrukcji betonowej.

Skoncentrowano się również na analizie potencjalnych problemów związanych z trwałością polimera PET w alkalicznym środowisku betonu cementowego. Uzyskane wyniki z przeprowadzonych, dodatkowych badań długoterminowych m.in. mikrostruktury potwierdziły, że dla opracowanej propozycji budowy ziarna takie ryzyko praktycznie nie istnieje. Tematyka i zakres pracy wymagały podejścia interdyscyplinarnego do zbadania i opisania zagadnienia dla proponowanej drogi zagospodarowania odpadów połączonych w jeden użyteczny produkt – kruszywo budowlane.

Słowa kluczowe: gospodarka obiegu zamkniętego, PET, surowce antropogeniczne, recykling, beton, lekkie kruszywo kompozytowe.

Summary

This dissertation describes conducting process of experiments and research connected with development of production technology lightweight composite aggregates created from materials with different properties and origin from different waste streams

In the initial phase, a pilot station for the production of artificial aggregate based on the assumed materials in repeatable and controlled conditions was developed. The next step was to analyze influence of process production conditions (time, temperature) and proportion of used ingredients for basic properties aggregates. In the course of the research, a technology for the production of lightweight artificial aggregates was developed using thermal treatment of a mixture of post-consumer waste from the thermoplastic polymer PET (polyethylene terephthalate) and by-products.

As a result of further improvements in the process, a manufacturing method that allowed to obtain lightweight ultracomposite aggregates with a characteristic, porous structure of a single grain resembling pumice in its own structure was developed.

In this work a particular attention was paid to the application tests prepared aggregates as a key to confirm useable that material in concrete ingredient function. The analysis of the conducted tests results on the basic properties of cement composites made with the use of the produced composite aggregates was also used for subsequent modifications of the manufacturing process and technology.

Additionally for the made concretes, including different types of composite aggregates created with the same method but from different mineral waste materials, durability research, relevant to the exploitation of the concrete structure, were performed. The focus was also on the analysis of potential problems related to the durability of the PET polymer in the alkaline environment of cement concrete. The results obtained from the conducted, additional long-term studies, e.g. microstructures, confirmed that such a risk practically does not exist for the developed grain structure proposal.

The subject matter and scope of the work required an interdisciplinary approach to research and description of the issue for the proposed way of managing waste combined into one useful product - construction aggregate.

Key words: circular economy, PET, anthropogenic raw materials, recycling, concrete, cement composites, composite lightweight aggregates

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

PET – Poli(tereftalan etylenu), $(C_{10}H_8O_4)_n$
WPET – (waste PET) odpadowy PET
ReSOLVE – działania biznesowe w strategii gospodarki obiegu zamkniętego
Regenerate, Share, Optimise, Loop, Virtualize, Exchange
UPR – (unsaturated polyester resin) nienasycona żywica poliestrowa
UPS – uboczne produkty spalania
MPŻ – mieszanka popiołowo-żużlowa
PL – popiół lotny z elektrowni wielopaliwowej (z filtra workowego)
PD – popiół denny z elektrowni wielopaliwowej
FA – (fly ash) popioły lotne
ssFA /SFA – (sewag sludge fly ash) popioły lotne ze spalania osadów ściekowych
RDF – (Refused Derived Fuel) paliwa alternatywne
PA – (plastic aggregates) kruszywa z tworzyw sztucznych
PF – (plastic fibres) włókna z tworzyw sztucznych
PC – (plastic coarse) kruszywa grube z tworzyw sztucznych
Pf – (plastic flakes) płatki z tworzyw sztucznych
Pf – (plastic fines) kruszywa drobne/pyły z tworzyw sztucznych
Pp/PP – (plastic pellets) granulaty z tworzyw sztucznych
DCPD - Dicyklopentadien, $C_{10}H_{12}$
w/c – wskaźnik wodno-cementowy
m.c. – masa cementu
WPLA / WPLAX – (Waste Plastic Lightweight Aggregate) – odpadowe kruszywo lekkie z tworzywa sztucznego
GGBS – Ground Granulated Blast-Furnace Slag
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
EDS – analiza składu pierwiastkowego za pomocą SEM
XRF – fluoroscencyjna analiza rentgenowska
DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa
TG – termograwimetria
CLA – Composite Lightweight Aggregate – kompozytowe kruszywo lekkie
UCLA – Ultra Composite Lightweight Aggregate – ultrakompozytowe kruszywo lekkie
SLS – self leveling screed – płynny/samopoziomujący się podkład podłogowy

1. Wstęp

Zrównoważony rozwój to już obecnie nie tylko pusty slogan i hasło marketingowe. To nowa i ważna filozofia postępu nowoczesnej cywilizacji, to konieczność wykorzystania potencjału naukowego interdyscyplinarnych zespołów poszukujących innowacyjnych rozwiązań ekologicznych, to w końcu obowiązek naszego pokolenia w aspekcie przyszłości naszej planety i dobrostanu przyszłych pokoleń. Zamknięty obieg gospodarki materiałami to jeden z ważnych elementów tej filozofii ponieważ zwiększenie udziału recyklingu oraz ponownego wykorzystania materiałów odpadowych z każdej dziedziny przemysłu to już paląca konieczność. Zatrzymanie zmian klimatu jest dzisiaj jednym z największych wyzwań cywilizacji. Postępująca na wielką skalę degradacja naszych zasobów naturalnych w połączeniu z industrializacją obszarów zarezerwowanych dotąd tylko dla natury, powodują spotęgowanie oddziaływania efektu cieplarnianego. Zjawisko globalnego ocieplenia spowodowane zwiększającą się emisją gazów cieplarnianych do atmosfery inicjuje gwałtowne zjawiska pogodowe wpływając na cały ekosystem naszej planety. Zielony ład, zielona transformacja czy strategia zrównoważonego rozwoju dotyczą wszystkich gałęzi przemysłu i stanowią jedyną logiczną alternatywę, aby zmiany klimatyczne zatrzymać, a dzięki temu uratować ziemię i jej mieszkańców przed konsekwencjami tych zmian. Każde działanie mogące mieć istotny wpływ na obniżenie emisji gazów cieplarnianych, powodując spowolnienie procesu globalnego ocieplenia, jest wartością nadrzędną w długoterminowych „zielonych” mapach drogowych wyznaczonych w wielu krajach jak i w wielu firmach. Szereg przyjmowanych strategii rozwojowych ma na względzie nie tylko procesy dekarbonizacji, walki z globalnym ociepleniem, ale także zrównoważony rozwój przy maksymalizacji wykorzystania gospodarki cyrkularnej. Właściwe zarządzanie zasobami naturalnymi, przetwarzania odpadów dotąd zalegających na hałdach lub wysypiskach to droga, która długofalowo będzie miała wpływ na procesy dekarbonizacyjne i walkę z globalnym ociepleniem.

Obecnie ilość wytwarzanych i składowanych odpadów na świecie rośnie z każdym rokiem pomimo wielu aktywnych programów i strategii mających temu zapobiegać. Gospodarkę obiegu zamkniętego definiuje się jako strategię zaprojektowaną jako naprawczą i regenerującą zasoby naturalne, zmierzającą bardziej w kierunku utrzymywania wyrobów czy też składników w najwyższej użyteczności promując jednocześnie recykling i ponowne inteligentne użycie już wykorzystanych materiałów. Zdaniem Ruth Shepard odpowiedzialnej za redakcję rozdziału „Why the circular economy matters” w opracowaniu „Delivering the circular economy – a toolkit for policymakers” z 2016 gospodarka o obiegu zamkniętym opiera się na trzech kluczowych zasadach

- Zachowuj i wzbogacaj kapitał przyrodniczy poprzez kontrolowanie zasobów wyczerpywalnych i równoważenie strumieni zasobów odnawialnych,

- Optymalizuj uzysk z zasobów, używając wyrobów, składników i materiałów w obiegach zamkniętych, przy utrzymywaniu ich stale w najwyższej użyteczności, zarówno w cyklach technicznych, jak i biologicznych,
- Buduj skuteczność systemu poprzez ujawnianie i usuwanie – negatywnych oddziaływań zewnętrznych.

Owe trzy zasady gospodarki o obiegu zamkniętym można przełożyć na zestaw sześciu działań biznesowych (**ReSOLVE**) gwarantujących zrównoważony rozwój i skutecznie realizujących ideę gospodarki obiegu zamkniętego czyli:

- Regenerate** (*regeneruj*) - przechodź na odnawialną energię i materiały,
- Share** (*współdziel*) - używaj powtórnie, korzystaj z obiegu z drugiej ręki
- Optimise** (*optymalizuj*) - usuwaj odpady z cyklu wytwarzania i dostaw
- Loop** (*zapętlaj*) - ponownie wytwarzaj wyroby bądź składniki
- Virtualize** (*wirtualizuj*) – przechodź na drogę niematerialną (cyfrową)
- Exchange** (*wymieniaj*) - zastępuj stare materiały nieodnawialne przez zaawansowane oraz stosuj nowe technologie

Z tego względu poszukuje się rozwiązań, które w sposób kompletny będą wpisywały się w strategiczne działania cywilizacji na rzecz zrównoważonego rozwoju przy okazji rozwiązując problemy techniczne i dostarczając rozwiązania atrakcyjne ekonomiczne.

Obecnie beton jest najczęściej używanym wytwarzanym przez człowieka materiałem budowlanym na świecie. Obecnie rocznie produkuje się 4,4 miliarda ton betonu, a oczekuje się, że liczba ta wzrośnie do 5,5 miliarda ton do 2050 roku na całym świecie. Z wartością tą można utożsamić średnią objętość około 2,4 miliarda metrów sześciennych (De Brito i in. 2019). W produkcji betonu i kompozytów na bazie cementu zużywa się ogromne ilości surowców naturalnych. Taka skala produkcji betonu to w bezpośredniej konsekwencji ok. 5 mld ton kruszywa naturalnego zużywanego rocznie. Zatem zastąpienie kruszywa naturalnego, powszechnie stosowanego do produkcji betonu za pomocą kruszyw sztucznych, powstałych z surowców wtórnych, może przynieść wymierny i bardzo pozytywny efekt dla środowiska na całym świecie. W skali globalnej każdy procent naturalnego kruszywa w betonie zastąpiony materiałem pochodzącym z recyklingu prowadzi do zużycia nawet setek milionów ton materiałów odpadowych. Odpowiada to również ilości wydobywanego kruszywa, które jest obecnie redukowane przy jednoczesnym wykorzystaniu odpowiedniej ilości odpadów. Dlatego wykazanie przydatności (lub możliwości zastosowania) jakichkolwiek nowych materiałów do produkcji betonu może stanowić znaczący wkład w nowy pomysł na globalną gospodarkę o obiegu zamkniętym oraz wpisać się w strategię działań biznesowych ReSOLVE. Pewna możliwość oszczędności w kruszywie z zasobów naturalnych przy zagospodarowaniu odpadów otwiera nowe perspektywy wykorzystania lekkiego kruszywa kompozytowego wytworzonego na bazie odpadowego PET i ubocznych produktów spalania do produkcji betonu lub elementów betonowych.

2. Przegląd literatury

2.1 Zagospodarowanie odpadów z tworzyw sztucznych

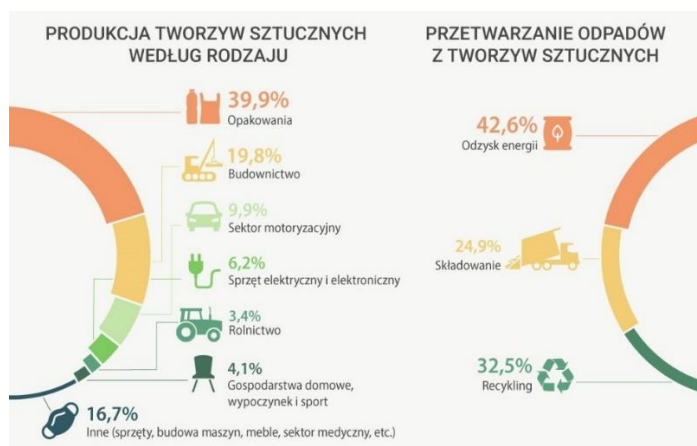
Tworzywa sztuczne są zarówno wyjątkowym, przełomowym wynalazkiem, jak i ogromnym problemem naszych czasów. Na całym świecie szacuje się produkcję tworzyw sztucznych na poziomie przekraczającym 350 mln Mg. Na uwagę zasługuje skokowy wzrost produkcji tworzyw sztucznych jaki zaobserwowano w ciągu ostatnich 70 lat na świecie. Według źródeł z komisji europejskiej produkcja tworzyw sztucznych w 1950 dla całej światowej gospodarki wynosiła tylko 1,5 mln Mgm natomiast według danych Plastics Europe zawartych w raporcie „Plastics - the Facts 2021” produkcja tworzyw sztucznych w Europie (EU 27+ 3) w roku 2020 wyniosła 55 mln Mg. Produkcja PET głównie na potrzeby opakowań wyniosła 4,14 mln Mg i stanowiła 8,4% całości produkcji tworzyw sztucznych. W tym samym roku w Polsce według tego samego raportu zużyto 7,5 mln Mg tworzyw sztucznych. Niestety, według szacunków tej organizacji, tylko poniżej 30% produkowanych w Polsce tworzyw sztucznych zostaje ponownie przetworzone i wykorzystane w procesie klasycznego recyklingu lub w formie odzysku energii jako paliwo alternatywne RDF, reszta trafia na składowiska, a przez to wypada z obiegu zamkniętego.



Rysunek 1. Recykling odpadów tworzyw sztucznych w Europie w 2018 roku
(źródło: <https://www.europarl.europa.eu>)

Dane za rok 2018 opracowane przez Unię Europejską dostępne na stronie internetowej parlamentu europejskiego są jeszcze bardziej niepokojące dla całej Europy (rys. 1).

Tylko kilka krajów należących do Wspólnoty osiąga poziom recyklingu opakowań z tworzyw sztucznych powyżej 60%. Zgodnie z tym samym opracowaniem, główne problemy utrudniające recykling tworzyw sztucznych to jakość i cena re-produktu w odniesieniu do materiału pierwotnego. Kraje EU najczęściej zagospodarowują tego typu odpady w drodze odzysku energii, a jak pokazano na rys. 2 to w Europie aż 25% wszystkich wytworzonych odpadów z tworzyw sztucznych jest nadal składowana.

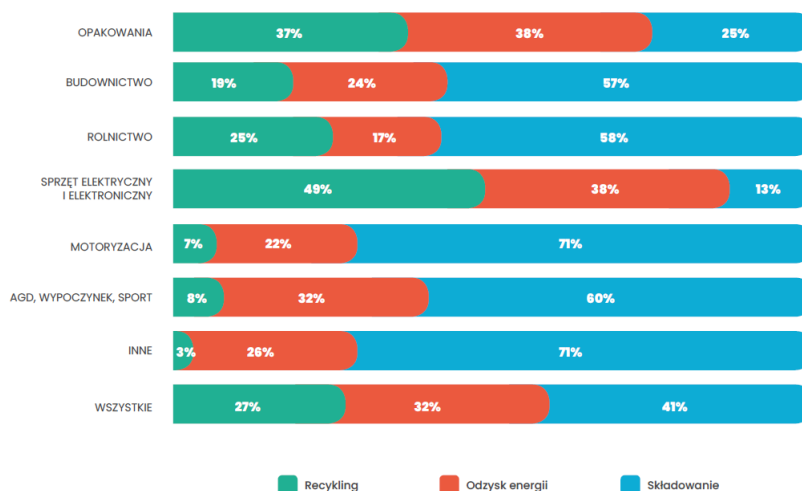


Rysunek 2. Produkcja według zużycia i sposób przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych (źródło: <https://www.europarl.europa.eu>)

Według WWF (World Wide Fund for Nature, dawniej World Wildlife Fund – Światowy Fundusz na rzecz Przyrody) na całym świecie w 2019 r. produkcja i odzysk energii poprzez spalanie plastiku odpowiadały za wprowadzenie do naszej atmosfery ponad 850 milionów Mg gazów cieplarnianych. Jeżeli nic się w kwestii zagospodarowania tych materiałów nie zmieni to do 2050 r. emisje te mogą wynosić aż 2,8 miliarda Mg. Według założeń Europejskiego Zielonego Ładu, aż 55% powstających odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych powinno zostać poddanych recyklingowi do 2030 roku. Oznacza to lepsze projektowanie pod kątem zdolności do recyklingu lub ponownego przetworzenia, poszukiwanie i promowanie nowych dróg recyklingu lub nowego zastosowania odpadowych tworzyw sztucznych. Cyrkularność tworzyw sztucznych zależy od rodzaju użytego bazowego polimeru oraz sposobu i kosztów recyklingu lub ponownego wykorzystania. Komisja Europejska przyjęła i opublikowała tzw. europejską zieloną strategię na rzecz tworzyw sztucznych (ang. EU Plastics Strategy), w której zaleca wszystkim krajom członkowskim, aby do roku 2030 minimum połowa odpadów z tworzyw sztucznych produkowanych w Europie była poddana recyklingowi.

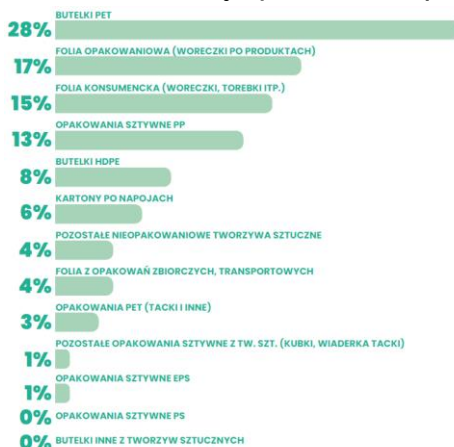
Wg najnowszych oficjalnych danych GUS w roku 2021 w Polsce wytworzono i zebrano ok. 13,7 mln ton odpadów komunalnych, co stanowiło wzrost do okresu do roku 2019 o prawie 1 mln. Ten wzrost należy odczytywać jako sumę dwóch składowych czyli wzrostu wytworzonych w gospodarstwach domowych odpadów oraz wzrostu skuteczności raportingu i kontroli.

Zdaniem niektórych ekspertów (raport IOS-PIB, 2021) szacunki te nadal są zaniżone o około 20% ponieważ część odpadów, zwłaszcza odpadów tworzyw sztucznych, jest nadal spalane w paleniskach domowych lub porzucone w obszarach niezamieszkałych (lasy, łąki).



Rysunek 3. Produkcja według zużycia i sposób przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych (źródło: *Raport-Plastics-Europe-Polska-2022_PL*)

Ogólne spojrzenie na zagospodarowanie zużycie i ponowne zagospodarowanie odpadów w Polsce według danych Plastic Europe Polska 2022 za rok 2020 wskazuje na znaczny rozrzut sposobu utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych ze względu na ich zastosowanie, a więc pośrednio i pochodzenie (rys.3).



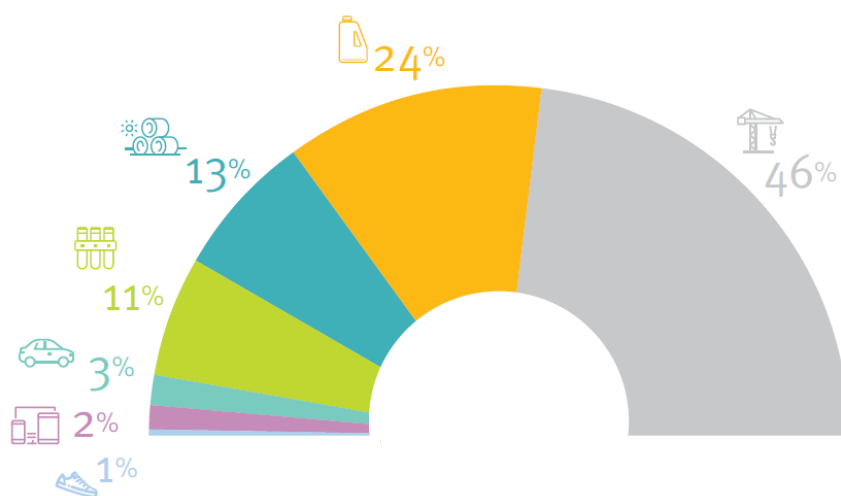
Rysunek 4. Skład procentowy zbieranych frakcji odpadów pokonsumenckich (źródło: *Raport-Plastics-Europe-Polska-2022_PL*)

Na podstawie badań własnych, ankiet i analiz Plastic Europe Polska przeprowadzono szczegółową ocenę pokonsumenckich odpadów tworzyw sztucznych w Polsce zbieranych w sposób selektywny i zmieszany. Szczegółnej analizie poddano odpady pochodzące z opakowań (rys.4), które według tej samej organizacji w roku 2020 stanowiły, aż 56 % wszystkich wytworzonych i zebranych odpadów z tworzyw sztucznych.

Recykling tworzyw sztucznych to przede wszystkim wykorzystanie recyklingu mechanicznego na który składa się 6 podstawowych procesów:

- 1- zbiórka odpadów - selektywna i nieselektywna,
- 2- pierwsze sortowanie czyli rozdzielanie odpadów według rodzaju materiałów,
- 3- rozdrabnianie,
- 4- mycie,
- 5- drugie sortowanie i kontrola,
- 6- ekstruzja czyli granulacja i powstanie recyklatu.

Taki sposób recyklingu pozwala odzyskać tylko część zużytych tworzyw sztucznych i ponownie je zagospodarować.



Rysunek 5. Zagospodarowanie recyklatów z tworzyw sztucznych (źródło: https://commission.europa.eu/statistics_pl)

Najwięcej odzyskanych recyklatów z tworzyw sztucznych według Conversio Market& Strategy GmbH (rys.5) znajduje zastosowanie w budownictwie 46% oraz produkcji opakowań 24% i rolnictwie 13%. W styczniu 2023 r. parlament europejski przegłosował swoje stanowisko w sprawie przepisów dotyczących przemieszczania odpadów, które mają wspierać ponowne użycie i recyklingu oraz ograniczyć zanieczyszczenia. Zasadnym zatem wydaje się przeciwdziałać obecnie wciąż najpopularniejszemu modelowi gospodarki 'weź, wytwórz, wyrzuć' za pomocą nowych technologii i nowych innowacyjnych metod wprowadzanych jako bardziej użyteczne rozwiązania we wszystkich gałęziach przemysłu. Recykling politereftalanu etylenu ma wiele zalet, takich jak redukcja ilości odpadów, oszczędność energii i zasobów naturalnych, a także zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych.

Jednakże, istnieją również pewne wady w procesie recyklingu PET, które należy uwzględnić w projekcji gospodarki obiegu zamkniętego dla tego typu termoplastycznych polimerów m.in:

- zmniejszona wytrzymałość mechaniczna - wraz z każdym kolejnym cyklem recyklingu PET, długość łańcucha polimeru zmniejsza się, co

wpływa na właściwości mechaniczne regranulatu, a to z kolei może prowadzić do zmniejszonej wytrzymałości mechanicznej recyklingowanego PET, co może ograniczać jego zastosowania,

- wpływ na jakość regranulatu - jakość regranulatu PET jest uzależniona od jakości surowca wyjściowego oraz procesu recyklingu. Zanieczyszczenia i związki chemiczne obecne w odpadach PET, takie jak barwniki, kleje i inne dodatki, mogą wpłynąć na jakość regranulatu, szczególnie gdy są w dużych ilościach,
- wymagania dotyczące segregacji – aby, umożliwić skuteczny proces recyklingu, odpady PET muszą być oddzielone od innych odpadów i odpowiednio posegregowane. Niewłaściwe segregowanie może prowadzić do zanieczyszczenia PET i zmniejszenia jakości regranulatu.
- wymagania dotyczące procesu recyklingu - recykling PET wymaga stosowania specjalistycznych urządzeń i procesów przetwarzania, które mogą być kosztowne i wymagać dużej ilości energii, dlatego czasem proces recyklingu PET może być bardziej kosztowny niż produkcja z surowca pierwotnego.

Wnioski sformułowane przez (Bimestre i in. 2012) o zmniejszonej wytrzymałości mechanicznej recyklingowanego PET zostały oparte o serie wykonanych badań laboratoryjnych oraz badań przemysłowych, które porównywały właściwości mechaniczne regranulatu PET po wielokrotnym recyklingu w porównaniu do surowca pierwotnego. Autorzy stwierdzili, że wielokrotne przetwarzanie PET prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej regranulatu, co było związane ze zmniejszeniem długości łańcucha polimeru PET.

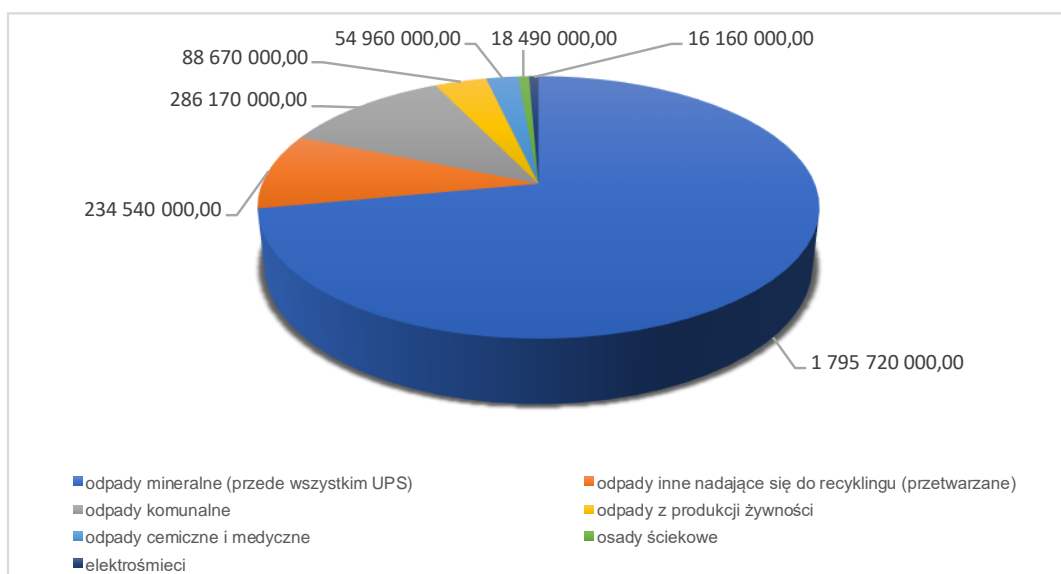
Autorzy zaprezentowali także wnioski z badań pozwalających na eliminację tej wady poprzez rozszerzenie łańcucha politereftalanu etylenu za pomocą reaktywnego wytłaczania z dodatkiem stabilizatora wtórnego.

Również (Lopez i in., 2014) badali zmiany właściwości PET po recyklingu mechanicznym w laboratorium oraz w procesie recyklingu materiałów z odpadów poprodukcyjnych. Autorzy potwierdzili, że recykling mechaniczny PET prowadzi do zmniejszenia długości łańcucha polimeru, co wpływa na zmniejszenie jego wytrzymałości mechanicznej. Właściwości mechaniczne PET po recyklingu mechanicznym w laboratorium czy też w przemysłowych procesach ulegają dalszemu pogorszeniu w porównaniu z materiałami z odpadów poprodukcyjnych, a stosowanie dodatków stabilizujących może wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych PET po recyklingu. Ostateczna liczba cykli recyklingu PET zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj i jakość surowca wyjściowego, metody recyklingu, jakość procesu przetwarzania i dodatków stabilizujących.

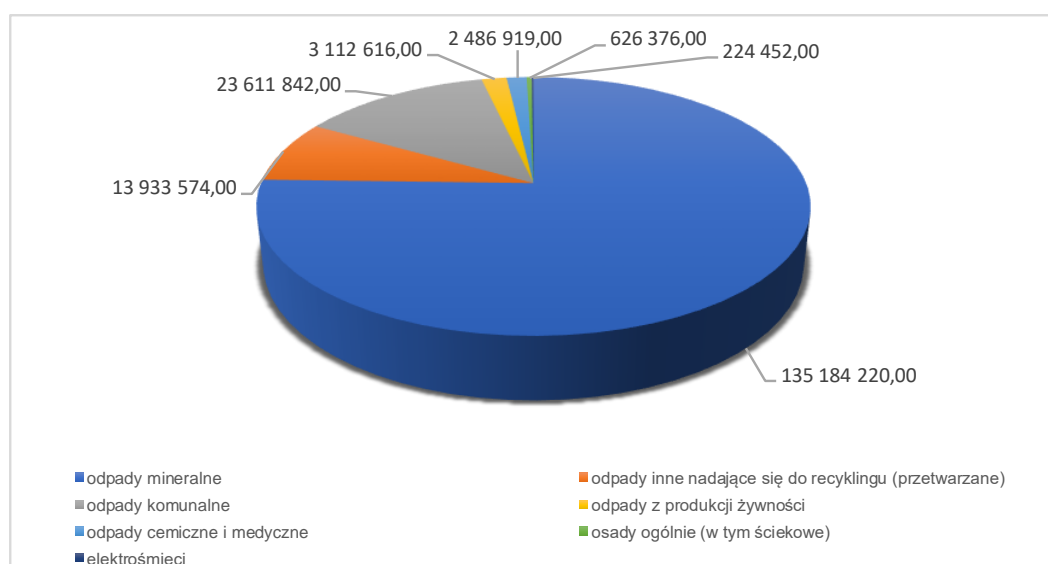
Autorzy sugerowali się, że PET może być recyklingowany około 5-10 razy bez znaczącej utraty jakości regranulatu polimeru. Warto jednak zauważyć, że wiele z tych wad może być ograniczonych przez odpowiednie stosowanie technologii recyklingu oraz poprzez innowacyjne podejście do procesu recyklingu PET na przykład w innej formie ponownego zastosowania np. jako składnika betonu.

2.2 Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania

Uboczne produkty spalania traktowane jako strumienie i złoża surowców antropogenicznych stanowią cenne źródło minerałów dla gospodarki, a jednak wciąż są powszechnie traktowane jako odpady przemysłowe, które trzeba utylizować lub przesyłać na składowiska. Według danych Eurostatu za rok 2016 odpady mineralne stanowiły 72% wszystkich zewidencjonowanych odpadów w Europie (rys. 6), z czego, aż 150 mln Mg stanowiły materiały będącymi ubocznymi produktami spalania (UPS) – 8% wszystkich odpadów mineralnych.



Rysunek 6. Ilość odpadów wytworzonych w UE wg rodzaju Mg (źródło: Eurostat 2016)



Rysunek 7. Ilość odpadów wytworzonych w Polsce wg rodzaju Mg (źródło: Eurostat 2016)

Według tego samego raportu w tym samym czasie w Polsce ilość i rodzaj wytwarzanych odpadów wyglądał jak na rys. 7 z tym, że uboczne produkty spalania odpowiadały za 20 mln Mg czyli za prawie 15 % wszystkich odpadów mineralnych.

Pomimo, że od analizowanego powyżej raportu Eurostatu minęło 5 lat to w Polsce według sprawozdania z działalności prezesa urzędu regulacji energetyki 2021 powstało około 23 mln Mg ubocznych produktów spalania (UPS), do których należały przede wszystkim popioły i żużle energetyczne - 15 mln ton, gipsy z odsiarczania spalin 2,0 mln Mg oraz pozostałe czyli między innymi odpady z wapniowych metod odsiarczania, piaski ze złóż fluidalnych oraz mieszanki popiołowo-żużlowe. Z tego porównania widać, że pojawiły się nowe źródła powstawania ubocznych produktów spalania takie jak zakłady termicznego przekształcania odpadów lub spalarnie osadów ściekowych zlokalizowanych przy oczyszczalniach ścieków. Pojawiły się strumienie odpadów mineralnych z procesów spalania o stosunkowo nieznanym i trudnym do zagospodarowania w powszechnie stosowanych aplikacjach. Choć metod zagospodarowania jest dużo, to Polska jako największy producent UPS-ów w Europie według raportu CBE zagospodarowuje tylko około 57% tych odpadów rocznie. Dodatkowo pojawiają się kolejne źródła nowych produktów spalania tym razem pochodzących z opisanych wyżej metod zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych czyli wykorzystania ich jako bardzo energetycznego składnika RDF (refuse derived fuel). Możliwość ponownego odzysku i zagospodarowania materiałów co do których nie było do tej pory możliwości ponownego użycia z różnych względów, jest niezmiernie ważne zarówno z punktu widzenia ekologicznego, jak również ekonomicznego. Obecnie ilość wytwarzanych i składowanych odpadów na świecie rośnie i rośnie z każdym rokiem. Z drugiej strony rozwój cywilizacji nadal opiera się głównie na wydobyciu i zużyciu surowców kopalnych.

Jedynym sposobem na ograniczenie lub odwrócenie tych dwóch procesów i wykorzystanie dostępnych materiałów w zróżnicowany sposób jest aktywne stosowanie założeń gospodarki o obiegu zamkniętym. W procesie spalania różnych paliw kopalnych, osadów ściekowych czy też coraz powszechniej RDF-ów czyli w zasadzie spalania substancji organicznych w nich zawartych, obok powstających gazów, tworzone są bezpostaciowe tlenki nieorganiczne stanowiące cenne minerały antropogeniczne (Łącka-Matusiewicz M. i in.2012). Zaliczamy do nich uboczne produkty spalania, które według Rozporządzenia Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów można zakwalifikować do głównych i najpopularniejszych grup o następujących kodach:

10 01 01 - Żużel, popioły paleniskowe i pyły z kotłów (z wyłączeniem pyłów z kotłów wymienionych w 10 01 04)

10 01 02 - Popioły lotne z węgla

10 01 03 - Popioły lotne z torfu i drewna niepoddanego obróbce chemicznej

10 01 14 - Popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne

10 01 17 - Popioły lotne ze współspalania, inne niż wymienione w 10 01 16

10 01 24 - Piaski ze złóż fluidalnych (z wyłączeniem 10 01 82)

10 01 25 - Odpady z przechowywania i przygotowania paliw dla opalanych węglem elektrowni

10 01 80 - Mieszanki popiołowo-żużlowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych

10 01 81 - mikrosfery z popiołów lotnych,

10 01 82 - mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalanie w złożu fluidalnym)

Niezmiennie od wielu lat głównymi gałęziami przemysłu wykorzystującymi uboczne produkty spalania jest budownictwo w tym przemysł materiałów budowlanych. Wykorzystanie ubocznych produktów spalania traktowanych jako cennego źródła surowców antropogenicznych (Cabalski K. i in. 2010), (Drażkowski A. 2010) wpisuje się ideą gospodarki cyrkularnej oraz kreowanie koncepcji zrównoważonego rozwoju. Obecnie najpowszechniej tego typu materiały są stosowane m.in.:

- stabilizacji i wzmocnienia gruntów i nasypów w budownictwie drogowym,
- makroniwelacji i rekultywacji terenów,
- produkcji cementów i spoiw drogowych,
- produkcji betonów i mieszanek związanych hydraulicznie,
- wyrobów gipsowych,
- produkcji zapraw, tynków, chemii budowlanej
- produkcji kruszyw budowlanych,
- likwidacji i wypełnień wyrobisk górniczych.

Wiele z nowych, nieoczywistych prób zagospodarowania ubocznych produktów spalania może stanowić w przyszłości o redukcji ich powstawania oraz znacznym ograniczeniu ich składowania. W drugim kroku, także zagospodarowania nagromadzonych przez wiele pokoleń „zapasów”.

Niestety uboczne produkty spalania są materiałami o zróżnicowanym składzie chemicznym i mineralogicznym determinującym możliwość ich zastosowania w opisanych powyżej najpopularniejszych kierunkach.

Zdaniem (Rybołowiczka i in. 2018) modyfikacja lub synteza nowych materiałów z ubocznymi produktami spalania może nie tylko zmniejszyć niekorzystny wpływ na środowisko tychże materiałów, ale również przyczynić się do ograniczenia negatywnego wpływu powiązanych z nimi zanieczyszczeń wody czy powietrza.

2.3 Wykorzystanie PET jako składnika betonu lub zapraw cementowych

Według (Krishna R. i in., 2020) generowanie odpadów powinno być traktowane jako szansę dla rozwoju sektora przemysłowego – zwłaszcza sektora produkcji materiałów budowlanych. Według (Singh i in., 2018) i (Jones i in., 2018) wprowadzenie do drugiego „życia” pokonsumenckich odpadów z tworzyw sztucznych (zwłaszcza PET) do produkcji materiałów budowlanych może generować wiele zalet m.in:

- celowana gospodarka odpadami z tworzyw sztucznych pomaga zmniejszyć ilość odpadów z tworzyw sztucznych na wysypiskach, co zmniejsza koszty składowania,
- prognozowana poprawa właściwości materiałów wykonanych z przetworzonego PET zwłaszcza z zakresie chłonności wody, gęstości czy też właściwości izolacyjnych
- obniżenie kosztów w produkcji materiałów budowlanych poprzez niższy koszt transportu odpadów z opakowań PET, który dostępny jest prawie wszędzie w porównaniu do kosztów transportu surowców naturalnych, których złoża mogą czasami być daleko od miejsca ich zastosowania. Takie podejście również zmniejsza emisje CO₂ i inne zanieczyszczenia związane z transportem.

Według tych samych autorów, zidentyfikowano także bariery i ograniczanie w zastosowaniu odpadów z politerftalanu etylenu do produkcji materiałów budowlanych m.in.:

- możliwe zanieczyszczenie różnymi innymi odpadami, które mogą wymagać zastosowania dużych, kosztownych procesów oczyszczania celem uzyskania czystego materiału PET,
- zmienność składu uzyskanych odpadów powiązana ze zmienności gatunków i odmian tego typu polimerów zależna od rodzaju np. opakowania, wpływająca na właściwości końcowe wytworzonych na ich bazie materiałów,
- świadomość społeczna na temat odpadów z tworzyw sztucznych i ich potencjalnej szkodliwości – produkcja materiałów budowlanych „ze śmieci”,
- brak regulacji prawnych, wytycznych technicznych czy też norm umożliwiających przetwarzanie odpadów z PET celem wytworzenia z nich wyrobu budowlanego – wprowadzenie do obrotu, obecnie na zasadzie Europejskiej lub Krajowej Oceny Technicznej,
- w przypadku prognozowanego zastosowania opadów z PET w funkcji kruszywa w kompozycie betonowym brak możliwości ich zastosowania ze względu na definicje normowe pochodzenia kruszyw sztucznych – kruszywa pochodzenia mineralnego,
- niedostateczna jakość połączenia „czystego” PET z matrycą cementową lub inną tworzącą osnową w produkowanym materiale, możliwość delaminacji połączeń strukturalnych,
- niska gęstość wytworzonych na bazie odpadów PET materiałów budowlanych przekładająca się na obniżenie właściwości mechanicznych,
- brak dostatecznej wiedzy na temat długoterminowych właściwości materiałów budowlanych wytworzonych przy wykorzystaniu odpadów z politerftalanu etylenu.

Względy środowiskowe w aspekcie zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych w procesie ich zastosowania jako składnika betonu opisał już (Habit

i in., 1991), zwracając uwagę, że ponowne przetwórstwo tworzyw sztucznych przyczynia się do emisji pewnej ilości gazów cieplarnianych (CO₂, CH₄, N₂O). Jeśli jednak takie tworzywa zostaną „zamknięte” na trwałe w betonie, który będzie eksploatowany w okresie minimalnego życia przez co najmniej 50 lat, to potencjalna emisja gazów cieplarnianych z odpadowych materiałów będzie zredukowana. Z tego punktu widzenia wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych w produkcji betonu może być zrównoważonym rozwiązaniem problemu zanieczyszczenia środowiska.

Z przeglądu dostępnych danych literaturowych wynika, że tematem zagospodarowania odpadowego PET zajęto się stosunkowo niedawno, bo dopiero pod koniec XX wieku, kiedy to zagospodarowanie odpadów z tworzyw sztucznych stawało się powoli widocznym cywilizacyjnym problemem. W owym czasie na całym świecie produkcja odpadów z PET wynosiła około 3 milionów ton rocznie.

Jednym z pierwszych opisanych projektów były badania nad zastosowaniem tworzywa PET jako zamiennika piasku w betonie (Anwar i in., 1993). W artykule autorzy zbadali wpływ zastąpienia części piasku w betonie przez mielone odpady z recyklingu tworzyw PET. Wyniki badań wskazały, że zastosowanie takiego materiału jako częściowej zamiennika piasku może poprawić niektóre właściwości betonu, takie jak wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na zginanie. Autorzy zauważyli również, że tworzywo PET może wprowadzać do betonu niekorzystne zmiany, takie jak zwiększenie podatności na pękanie na skutek reakcji między zawartymi w nim substancjami chemicznymi i cementem, oraz zwiększenie wchłaniania wody. Jednakże, po zastosowaniu specjalnych środków chemicznych, mogą one zmniejszyć te negatywne skutki i poprawić właściwości betonu.

Jednym z wniosków jaki został sformułowany to konieczność kontynuacji prac badawczych nad zastosowaniem tworzywa PET w betonie, szczególnie z uwzględnieniem jego wpływu na trwałość i wytrzymałość betonu w dłuższym okresie czasu. W kolejnych latach przeprowadzono wiele badań nad zastosowaniem tworzywa PET w betonie, między innymi w celu określenia wpływu takiego materiału na właściwości mechaniczne i trwałość kompozytów betonowych. Niektóre z tych badań koncentrowały się na wykorzystaniu odpadów z recyklingu tworzyw PET, co miało na celu zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko. Jednakże, można zauważyć, że w ciągu ostatnich kilku lat rosnąca świadomość ekologiczna i rosnące zapotrzebowanie na materiały z recyklingu zwiększyły zainteresowanie badaniami nad zastosowaniem tworzywa PET w betonie.

Tabela 1. Formy odpadowego PET stosowane do kompozytów na bazie cementu

Forma	Funkcja w kompozycie cementowym	Rodzaj	Parametry / Wpływ na właściwości kompozytu cementowego
Włókna – plastic fibres (PF)	stosowane w celu poprawy właściwości świeżego betonu (zmniejszenie skurczu) oraz w celu poprawy wytrzymałości na rozciąganie / zginanie w stwardniałym betonie	plastic fibres (1) - niekonstrukcyjne	<ul style="list-style-type: none"> ▪ długość włókien od 10 do 100 mm; ▪ zakres dozowanie 0,5% - 5,0% vol.; ▪ zmiana urabialności świeżych mieszanek; ▪ zmiana właściwości mechanicznych stwardniałych kompozytów. ▪ ograniczenie zmian liniowych
		plastic fibres (2) - konstrukcyjne	
Kruszywo – plastic aggregate (PA)	stosowane jako kruszywo grube lub drobne, odpowiednio częściowe substytutu żwiru lub piasku	plastic coarse – plastic flakes (PC)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ granulacja – wielkość ziaren 0,1 mm – 20 mm; ▪ zakres dozowanie 5% - 100% (vol. lub wt.); ▪ zmiana urabialności świeżych mieszanek; ▪ zmiana właściwości mechanicznych i trwałości stwardniałych kompozytów ▪ zmiana właściwości izolacyjnych
		plastic fine fraction (PF)	
		plastic pellets (PP)	
Nienasycone żywice poliestrowe (UPR - unsaturated polyester resin)	stosowane jako spoiwo lub wypełniacz do wytwarzania betonu polimerowego	proszek lub domieszka płynna	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zmiana właściwości mechanicznych i trwałości stwardniałych kompozytów

Z przeglądu literatury wynika, że wielu badaczy rozważało możliwość wykorzystania odpadów tworzyw sztucznych (zwłaszcza PET) jako składnika betonu. Wybrane pozycje z wykonanego przeglądu literatury (Albano, i in., 2009), (Akcaozoglu, i in., 2010), (Mahdi, i in. 2007), (Al-Manaseer, & Dalal, 1997), (Frigione, i in. 2010), (Saikia, i de Brito, 2013), (Alqahtani, i in. 2017), (Choi, i in. 2006 i 2006) wskazują, że możliwości wykorzystania odpadów PET do modyfikacji materiałów budowlanych, zwłaszcza betonu i wyrobów zaprawowych, są bardzo obiecujące. Szereg badań, prowadzonych przez różnych autorów, skupiających się na problematyce wykorzystania PET w betonie, ogólnie opisuje trzy kierunki form do dedykowanych aplikacji w kompozytach na bazie cementu (tab. 1).

2.3.1 PET jako składnik UPR w betonach polimerowych

Jednym z najstarszych sposobów wykorzystania odpadów pochodzących z politereftalanu etylenu w kompozytach na bazie cementu, jest wytwarzanie na ich bazie nienasyconych żywic poliestrowych, które z kolei mogą być stosowane do produkcji polimerobetonu. Według założeń (Rebeiz i in., 1991) produkcja nienasyconej żywicy poliestrowej (UPR) na bazie odpadowego PET odbywała się w dwóch etapach. Pierwszy etap polegał na trawieniu cząsteczek PET odpowiednio rozdrobnionych wprowadzonych do podgrzewanego przez kilka godzin ośrodka reakcji z glikolem przy zastosowaniu specjalnego katalizatora transestryfikacji. Drugi etap polegał na dodaniu kwasów dibasowych do roztworu w celu wytworzenia żywicy poliestrowej.

Uzyskane przez zespół wyniki dla polimerobetonu z dodatkiem UPR pokazały, że taki beton osiągnął ponad 80% swojej wytrzymałości końcowej już po 24 godzinach twardnienia, czyli zupełnie inaczej niż w zwykłym betonie, gdzie w zależności od rodzaju cementu i wskaźnika w/c takie wyniki zostają osiągnięte po 7 lub 14 dniach dojrzewania. Tak wysokie tempo narastania wytrzymałości jest ważne w przypadku wykonywania elementów prefabrykowanych lub specjalnych technologiach wymagających szybkiej rotacji form/szalunków lub rozpoczęcia procesu sprężania. Badacze zauważyli, że wytrzymałość polimerobetonu gwałtownie malała wraz ze wzrostem temperatury jeśli beton został poddany oddziaływaniom termicznym w wyniku badań niezbędnych do oznaczenia odporności na wysoką temperaturę. To mogło świadczyć o degradacji termicznej łańcuchów tego polimera.

Inną metodę przygotowania nienasyconej żywicy poliestrowej na bazie PET opisali i poddali badaniom jako składnika polimerobetonu (Tawfik, i in.2006) dzieląc proces przygotowania UPR na trzy etapy:

- bezpośrednia alkoholiza odpadowego PET do syntezy nienasyconej żywicy poliestrowej,
- alkoholiza kwasem dwuzasadowym i kwas dwuzasadowy – reakcja syntezy poliestru i z cząsteczką dicyklopentadienu (DCPD) tworząc cząsteczkę poliestru,
- synteza nienasyconej żywicy poliestrowej przez rozpuszczenie odpadowy PET z alkoholem mieszanym glikolowo-poliolowym.

Stosując taką żywicę polimerową (UPR) użytą w funkcji osnowy, gdzie wypełniaczami były poliester styrenowany i odpady marmuru, autorzy wykonali szereg badań trwałościowych na podstawie wyników których sformułowali wnioski o doskonałej odporności chemicznej i ogniowej tego typu materiału. Według nich beton taki zapobiegał utracie i zatrzymywał w trwałych wiązaniach wytworzony w strukturze CaO i CaSO₄ zapewniając wysoką trwałość dla elementów mogących mieć zastosowanie w środowisku narażonym na korozję chlorkową. (Jo i in.2008) zwrócił uwagę, że regenerowane nienasycone poliestry na bazie odpadowego PET mogą być mieszane naturalnymi kruszywami w betonie cementowym i celu poprawy niektórych właściwości mechanicznych.

Polimerobeton wykonany przez autorów z regenerowanej żywicy PET uzyskał wytrzymałość na ściskanie 73,7 MPa w ciągu 7 dni, a wytrzymałość na zginanie sięgającą, aż 22,4 MPa , przy wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu 7,85 MPa dla modułu sprężystości 27,9 GPa.

Zupełnie inaczej zastosowali UPR wytworzoną z odpadowego politereftalanu etylenu (Sung i in.2012 i 2013), wykonując beton jamisty będący materiałem przepuszczającym i filtrującym wodę stosowanych do wytwarzania elementów bloków, kostki lub płyt chodnikowych. Badacze przetestowali wykonane elementy pod kątem właściwości użytkowych dla tego typu konstrukcji i dowiedli, że wytrzymałość na ściskanie jamistego betonu polimerowego zależy od zawartości spoiwa w tym od zawartości nienasyconej żywicy poliestrowej i wielkości kruszywa i zawiera się w przedziale dla sprawdzonych rozwiązań między 17 a 23 MPa.

2.3.2 Odpadowy PET jako włókna w kompozytach na bazie cementu

Włókna z PET (rys.8) uzyskuje się przez cięcie arkuszy lub wstępnie rozdrobionych opakowań pokonsumenckich. Najczęściej w literaturze opisywano ich zastosowanie w postaci włókien wzmacniających matrycę cementową w typowych ilościach objętościowych od 0,2% do 5,0% - pełniących w kompozycie betonowym funkcję, albo zapewniającą redukcję zjawisk skurczowych w dojrzewającym materiale, albo funkcje konstrukcyjną poprawiającą niektóre właściwości stwardniałego betonu takie jak m.in. wytrzymałość na zginanie, udarność, wytrzymałość na rozciąganie, ognioodporność.



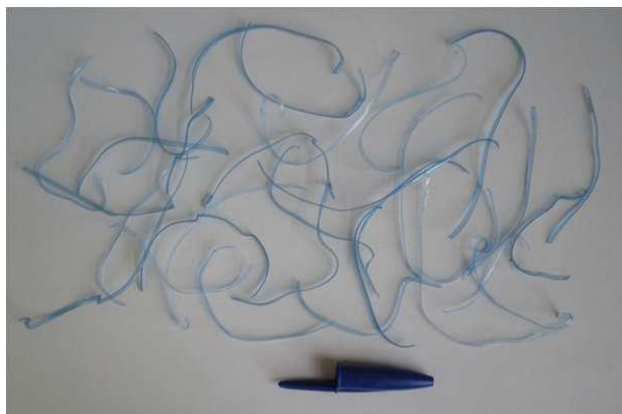
Rysunek 8. Włókna z odpadowego PET (Abdulahi i in.,2016)

(Silva i in., 2005) badali włókna PET o długości 20 mm dozowane w ilości 0,4% i 0,8% objętościowo. Przy takich dozowaniach nie zaobserwowali ani znaczących efektów, ani pozytywnego wpływu na uzyskane właściwości mechaniczne.

Badania te rozpoznały również zagrożenia związane z reakcją hydrolizy PET w zasadowym środowisku zaczynu cementowego.

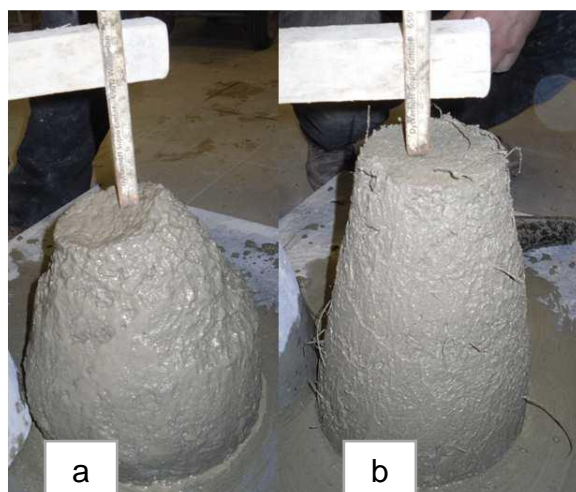
Wpływ włókien z PET, wyciętych z arkusza tego termoplastycznego polimera, na redukcję pęknięć skurczowych badali (Kim i in., 2008), (Ochi i in., 2007), którzy stwierdzili, że włókna PET o długości od 30 do 50 mm przy dozowaniach objętościowych w przedziale 0,3% do 1,5% pozytywnie wpłynęły na wytrzymałość betonu. Dodatkowo zastosowanie tych włókien w ilości 1,5 % objętościowo do pozostałych składników spełniło funkcję konstrukcyjną tych włókien powodując widoczny wzrost wytrzymałości betonu na zginanie. Z kolei (Pereira de Oliveira i in., 2010) zastosował włókna PET pochodzące bezpośrednio z pociętych butelek na paski długości 10 mm w ilości 0,5% do 1,5% objętości do zapraw cementowych dla których badano konsystencje oraz właściwości mechaniczne. (Pelisser i in., 2012) zastosowali natomiast włókna z odpadowego PET w ilości 0,05–0,3% objętościowo w betonie, (Nibudey i in., 2013) używali betonu z włóknem PET 0,5–3% wagowo do masy cementu w betonie, a (Fraternali i in. 2011) wyprodukowali beton z włóknem PET 1% objętościowo. Choć autorzy zaobserwowali efekt spadku wytrzymałości na ściskanie, to zauważyli również korzystne zmiany wartości wytrzymałości na zginanie, zwłaszcza dla próbek o największej dawce włókna. (Kim i in., 2008), zwrócili uwagę, że zastosowanie włókien z PET o różnym kształcie i geometrii (np.: wytlaczanych) umożliwia przy badaniu wyrywania z matrycy cementowej osiągnąć wyniki około 5 MPa dla karbowanych włókien co w porównaniu do włókien płaskich odpowiednio 3,9 MPa i 1,7 MPa stanowiło znaczny wzrost przyczepności i obniżenie zagrożenia delaminacji kompozytu na bazie cementu. Dodatkowo (Kim i in., 2010) zauważył, że zmiana procentowej objętości włókien pozwala na kontrolę pęknięć skurczowo-plastycznych w zaprawach cementowych. Odnotowali znaczną redukcję skurczu przy optymalnym dozowaniu włókna maksymalnie 0,25% obj., a przy zawartości procentowej większej niż 0,5% obj. miały prawie taką samą wartość skurczu jak zaprawy kontrolne bez włókien. (Irwan i in., 2013) wprowadził do betonu włókna z odpadowego PET pochodzącego z recyklingu butelek po napojach. Zastosował włókna o długości 20 mm w ilościach z przedziału 0,5%, 1,0% i 1,5% przy dozowaniu objętościowym, a na podstawie przeprowadzonych testów potwierdził, że zastosowanie włókien PET z recyklingu jako zbrojenia betonu może prowadzić do poprawy wytrzymałości na rozciąganie betonu, a także zwiększyć odporność na pękanie betonu, co może przyczynić się do zmniejszenia tworzenia się mikropęknięć pod wpływem uderzeń. (Kassa i in., 2019) stosując bardzo długie włókna ($L=100$ mm) w ilości odpowiednio od 0,5% do 1,5% w objętości betonu, zaobserwował, że dodatek samych włókien PET pogorszył znacznie urabialność betonu wyrażoną badaniem konsystencji za pomocą metody stożka opadowego. Odnotował również, że wytrzymałość na ściskanie zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości włókien, natomiast, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu nieznacznie wzrosła dla betonów zawierających włókna z PET w odniesieniu do betonów bez włókien. (Glinicki, 2010) opisał i potwierdził negatywny wpływ zwiększania zawartości włókien z PET różnych na urabialność betonu.

(Machovič i in., 2013) na podstawie wyników wielu przeprowadzonych badań potwierdził, że generalnie włókna polimerowe, w tym włókna PET wykazują słabą zwilżalność i przyczepność do zaprawy cementowej, To właśnie może przekładać się obniżenie niektórych właściwości mechanicznych stwardniałych kompozytów cementowych, ale poprawiać część właściwości reologicznych. Większość badaczy (Pereira i in.,2011), (Han i in., 2005), (Krahan i in.,2011) także zaobserwowało spadek konsystencji mieszanek zapraw lub betonów wraz ze wzrostem zawartości włókien politerftalanu etylenu. W analizowanych przypadkach zwiększenie zawartości włókien powyżej 1,0% objętościowo przekładało się na obniżenie konsystencji ponad 75% w porównaniu do mieszanek bez włókien. (Nakamura i in., 2017) na podstawie swoich badań sformułowali wnioski, że dodatek włókien PET o długości 50 mm do betonu również wykazuje spadek wytrzymałości na ściskanie i urabialności. W przypadku badań wykonanych przez (Wilińskiego i in.,2016) dodatek 0,1% (objętościowo) włókien PET (rys.9) nieznacznie poprawił wytrzymałość betonu na ściskanie w porównaniu do betonu bez włókien.



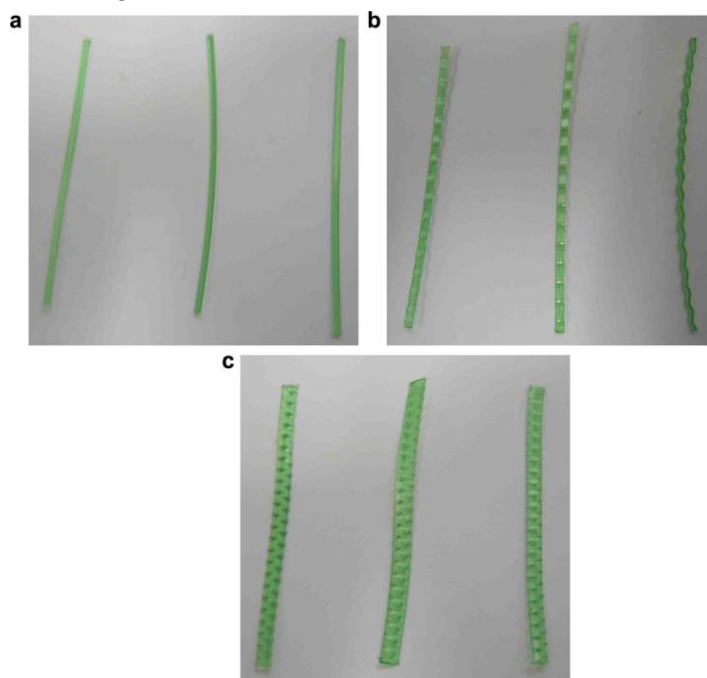
Rysunek 9. Włókna otrzymane z odpadowego PET (Wiliński i in., 2016)

Dla betonu zawierającego 0,3% (objętościowo) włókien PET zaobserwowano nieznaczny spadek wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na zginanie betonu zawierającego 0,1% (objętościowo) włókien PET była nieco niższa niż w porównaniu do betonu bez włókien i zbliżona do wytrzymałości betonu zawierającego 0,3% (objętościowo) PET włókna (różnica mieści się w zakresie błędu pomiaru). W każdym z przypadków autor odnotował negatywny wpływ dozowania włókien w na urabialność mieszanki betonowej (rys 10.).



Rysunek 10. Badania mieszanki betonowej za pomocą opadu stożka **a/** beton bez włókien, **b/** beton z włóknami PET – 0,1% (Wiliński i in., 2016)

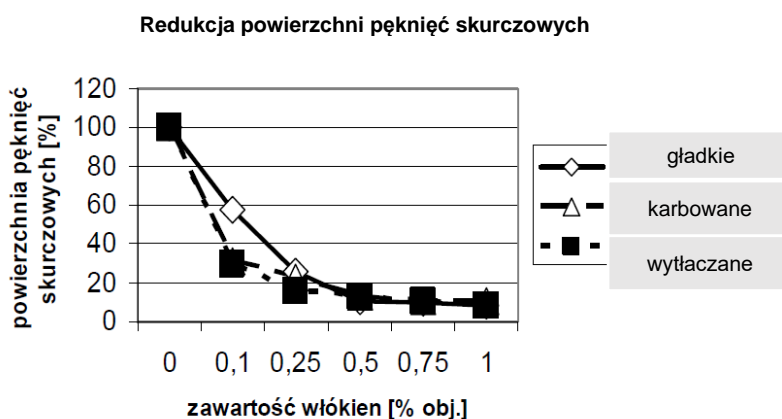
Ten efekt negatywnego wpływu na konsystencję mieszanki zawierającej włókna z odpadowego PET próbowała w swoich badaniach zniwelować (Dębska i in., 2017) stosując połączenie włókien z odpadowego PET z żywicą epoksydową z utwardzaczem na bazie trietylenotetramina. Zaprawy cementowe - żywiczne charakteryzowały się znacznie mniejszą absorpcją niż tradycyjne zaprawy cementowe, dla których cecha ta osiąga wartości z przedziału (4-10%) co przełożyło się na lepsze zachowanie właściwości roboczych. Uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie były wysokie jednak niższe niż otrzymane dla zapraw bez dodatku włókien ze ścinków PET.



Rysunek 11. Geometria włókien PET pochodzących z recyklingu **a/** typ prosty, **b/** typ karbowany oraz **c/** typ tłoczony, (Kim i in., 2007)

Z kolei (Marhong i in.,2016) opisali rozwiązanie dla receptury o wskaźniku wodno-cementowym wynoszącym 0,5 gdzie wraz ze zwiększaniem dodatku włókien PET (L=80 mm i L=100) mm widoczna była zmiana konsystencji mieszanki na niższą, z kolei przy zmniejszeniu wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywanie w dozowaniach 0,5% i 1,0% włókien, zaobserwowano zwiększenie wytrzymałości na zginanie. Zasadniczą rolę w redukcji naprężeń skurczowych zaprezentował (Kim i in., 2007) porównując wpływ kształtu włókien (rys.11) o jednakowej długości L=50 mm na możliwe ograniczenie pęknięć skurczowych młodego betonu.

Badania zostały wykonane na płytach wypełnionych mieszanką betonową zawierającą 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75% i 1,0% objętości różnych typów włókien. Płyty ze świeżym betonem zostały poddane ekstremalnym jak dla młodego betonu oddziaływaniom (temperatura = 28°C +/-2°C, wilgotność 40% +/- 3% oraz prędkość wiatru 6 m/s) czyli warunkom wymuszającym wystąpienie zjawiska gwałtownego wysychania oraz skurczu plastycznego (Neville, 2012).



Rysunek 12. Redukcja powierzchni pęknięć skurczowych w zależności od rodzaju i ilości włókien PET z recyklingu (Kim i inn., 2007)

Rezultaty badań jednoznacznie wskazały, że najlepsze efekty dla ograniczenia powierzchni i głębokości rys skurczowych w wyniku skurczu plastycznego uzyskano dla możliwie wysokich dozowań włókien oraz dla włókien wytłaczanych (rys 12).

2.3.3 Odpadowy PET jako kruszywo w kompozytach na bazie cementu

Natomiast według przeglądu literaturowego badań przeanalizowanych przez (Siddique i in.,2008), (Saikia i in.,2012), (Gu i in., 2016), (Sulyman i in., 2016), (Chowdhury i in.2018), (Thorneycroft i in., 2018) oraz (Mercante i in., 2018) - politereftalan etylenu pochodzący ze strumieni odpadów pokonsumenckich tworzyw sztucznych jest stosowany jako kruszywo w kompozytach cementowych w jako płatki gruboziarniste (*plastic flakes / plastic coarse*) – rys.13, frakcję drobną/zmieloną (*plastic fines*) – rys.14 oraz granulaty tworzyw sztucznych (*plastic pellets*) – rys.15.



Rysunek 13. Różne granulacje płatków z odpadowego PET stosowanych do badań (Figueiredo i in., 2022)

Nieprzetworzone płatki normalnie – *plastic flakes* powstają w wyniku rozdrobnienia odpadów w rozdrabniarce. W wyniku rozdrabniania i zmielenia odpadów z PET powstaje frakcja drobna – piaskowa / wypełniająca.



Rysunek 14. Frakcja drobna odpadowego PET uzyskana w młynku nożowym (Figueiredo i in., 2022)

Granulki z tworzyw sztucznych to kruszywo, w którym odpady PET są jako podstawowy składnik przetwarzany w wyniku jednego z procesów granulacji, spiekania i wytłaczania.



Rysunek 15. Kruszywo z PET i piasku wytworzone w ekstruderze i rozkruszone (Gouasmi i in.2019)

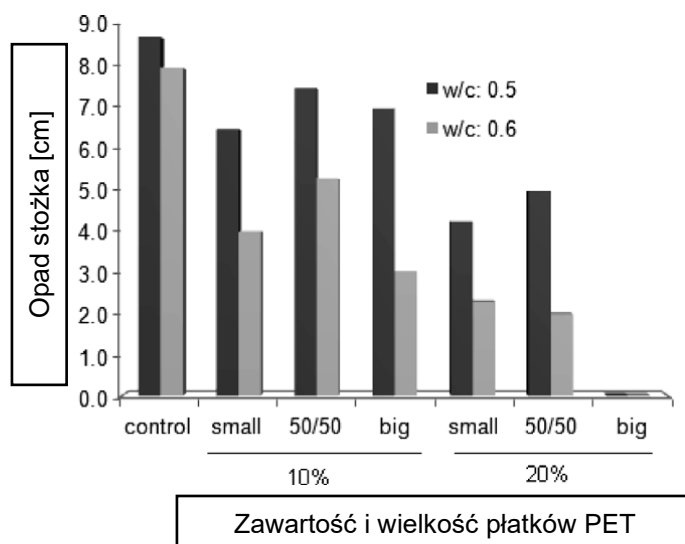
(Al-Manaseer i in., 1997) jako jeden z pierwszych zbadał zastosowanie odpadów z tworzyw sztucznych do betonu. Ponad 20 lat temu wprowadzał do receptur na beton odpady z nieregularnych cząstek tworzyw sztucznych w różnych proporcjach. Autor zauważył, że wraz ze wzrostem ilości kruszywa takiego sztucznego kruszywa spadała wytrzymałość na ściskanie betonu. Zjawisko to przypisywał niedostatecznej przyczepności tworzywa sztucznego do matrycy cementowej. Ismail i in. 2008 w swoich badaniach zastosował mieszankę z odpadowych tworzyw sztucznych zawierających w 80% politeraftelan etylenu i 20% polistyren tworząc kruszywo o frakcji maksymalnego ziarna 4,75 mm. Takim składnikiem zastąpił kruszywo drobne w betonie w ilościach od 10% do 25% objętości tego składnika. Potwierdził on wraz z zespołem rezultaty uzyskane przez innych naukowców, że zwiększanie udziału sztucznego kruszywa odpadowego w betonie ma negatywny wpływ na właściwości mechaniczne tego materiału.

W następnych badaniach jakie prowadzono w kolejnych latach potwierdzono tę ogólną zasadę, a dodatkowo zaobserwowano znaczną utratę urabialności świeżych mieszanek betonowych. (Hannawi i in., 2010) oraz (Marzouk i in., 2017) zaobserwowali, że zmniejszenie 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie i zginanie odpowiednio z 50 do 90% i z 17,9 do 88%, przy zwiększeniu procentowej wymiany kruszywa naturalnego za pomocą PET z 0 do 100%. (Hannawi i in., 2010) zastosował rozdrobniony, odpadowy PET w funkcji kruszywa drobnego czyli piasku dla zastąpienia odpowiednio 3%, 10%, 20% oraz 50% w objętości tego materiału. Pierwszą oczywistą obserwacją była zmiana gęstości (obniżenie) oznaczonej dla stwardniałego betonu, sięgająca 24% w stosunku do betonu wzorcowego. Dla podstawowej właściwości betonu czyli wytrzymałości na ściskanie badacze odnotowali spadek wytrzymałość o 9,8%, 30,5%, 47,1% i 69% dla mieszanek zawierających rozdrobniony PET. Z kolei (Marzouk i in., 2017) opisali wyniki badań gdzie piasek naturalny zastępowano dwoma różnymi wielkością agregatów PET w przedziale od 0-100%. Uzyskane wyniki pokazały, że zmniejszenie gęstości pozostawało niewielkie, gdy zajmowana objętość według kruszyw waha się od 0% do 30%, niezależnie od ich granulacji. 28-dniowa wytrzymałość na ściskanie zapraw nieznacznie spadła przy zawartościach kruszyw w zakresie 0-50% objętości do 15,7% w porównanie z zaprawą referencyjną. Jednak kiedy wskaźnik zastępowanego kruszywa przekroczył 50%, wytrzymałości gwałtownie spadły przekraczając 80%.

(Remadnia i in., 2009) zastąpił drobno zmielonym tworzywem PET piasek naturalny w zaprawach cementowych w ilościach 30%, 50% i 70% objętościowo. Wstępne wyniki wykazały, że substytucja piasku takim kruszywem poprawiła urabialność zapraw przy wskaźniku $w/c=0,5$. W przypadku badań wytrzymałości na ściskanie dla skrajnych wartości zastąpienia piasku (70%) badacze odnotowali wyraźne obniżenie tego parametru bo, aż o 54% w stosunku do zaprawy normowej, a dla wytrzymałość na zginanie oznaczyli wyniki niższe o 45%. (Saikia i de Brito 2012, 2013 i 2014) w swoich publikacjach opisali różne badania betonów, do których zastosowano trzy różne wielkości i kształty cząstek otrzymanych z odpadowego PET z butelek.

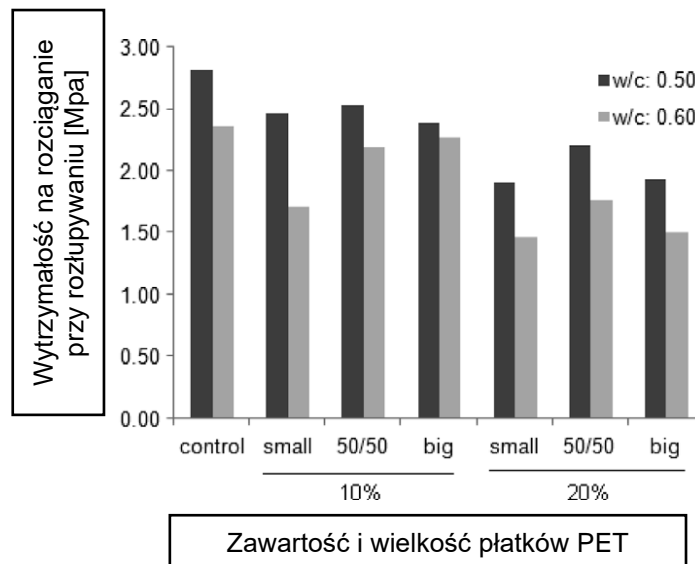
Autorzy potwierdzili spadek wytrzymałości na ściskanie w wyniku osłabienia strefy kontaktowej czysty PET/zaczyn cementowy. Dla 15% objętości kruszywa sztucznego zaobserwowano około 60% utraty wytrzymałości na ściskanie. W każdym z tych przypadków zaobserwowano kilka korzystnych cech betonów z kruszywem odpadowym PET, takich jak zwiększona odporność na ścieranie oraz oczywisty efekt ekonomiczny zastąpienia 10% objętości naturalnego piasku bez utraty uzyskanych właściwości mechanicznych. (Akcaozoglu i in., 2010) zastosowali inne podejście do kompozycji receptur betonu jakie sprawdzali przyjęli zastosowanie zmielonych odpadów PET w formie płatków w stosunku do zawartości objętościowej spoiwa (cement i cementu z żużlem wielkopiecowym GGBS) jako PET:spoiwo = 0,5:1,0. W swoich badaniach określili stosunek wytrzymałości na ściskanie i na zginanie w zakresie zmian proporcji wielkości płatków PET oraz składu spoiwa ilości cementu do żużla.

Do ciekawych wniosków doszedł (Albano i in. 2009) który wraz zespołem próbowali znaleźć zależność między niektórymi właściwościami stwardniałego betonu, a wielkością zastosowanych płatków z odpadowego PET zbadali właściwości mieszanki betonowej i betonu.



Rysunek 16. Wpływ dodatku płatków PET na konsystencję mieszanki betonowej (Albano i in. 2009)

Jako zamiennik części kruszywa wprowadzone do składu betonu zostały płatki w ilości 10% i 20% objętości przy zmiennych wartościach wskaźnika w/c. Badacze zastosowali małe i duże płatki z odpadowego PET o wymiarach odpowiednio 0,26 cm – małe i 1,14 cm – duże. Zastosowanie płatków PET wpłynęło na cechy reologiczne mieszanki betonowej powodując spadek konsystencji mierzonej opadem stożka większy w stosunku do referencji dla płatków dużych i dozowania 20% (rys.16).

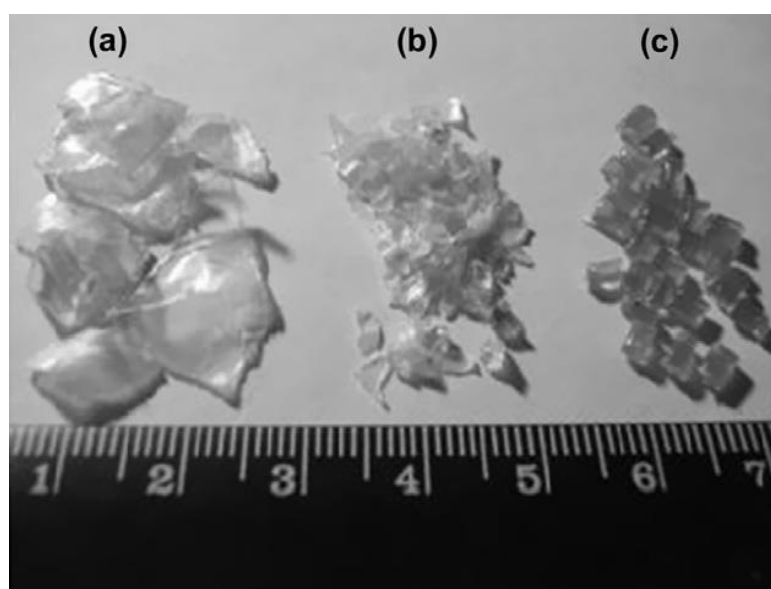


Rysunek 17. Wpływ dodatku płatków PET na wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu (Albano i in., 2009)

Dla betonów wykonanych przy zastosowaniu płatków PET otrzymano niższe wytrzymałości na ściskanie oraz na rozciąganie przy rozłupywaniu (rys.17). Zdaniem autorów niższe właściwości mechaniczne takich betonów w porównaniu do betonu kontrolnego wskazują, że zastosowanie płatków PET powoduje wady wewnętrzne w strukturze betonu związane brakiem odpowiedniej przyczepności tego typu materiału do matrycy cementowej jak i zatrzymywaniu cząsteczek wody na nienasiąkliwej powierzchni płatków przyczyniającej się do powstawania większej ilości porów kapilarnych.

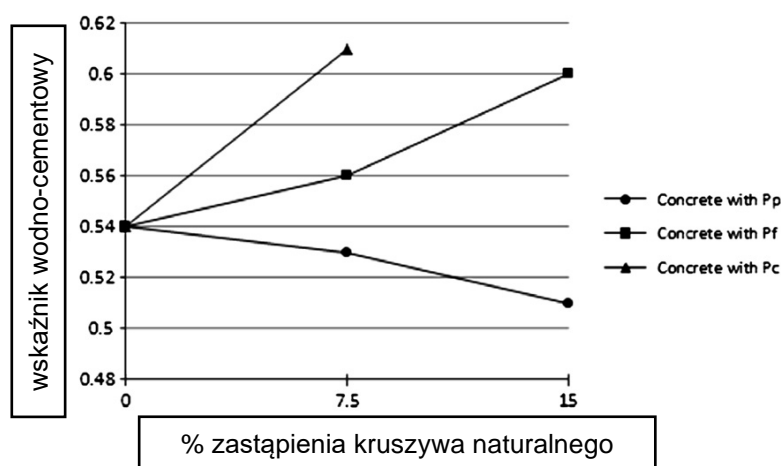
Zastosowanie płatków PET o dużych rozmiarach miało zdecydowanie większy negatywny wpływ na właściwości mechaniczne. W badaniach modułu sprężystości tych betonów w zależności od dozowania płatków oraz wielkości stwierdzono obniżenie uzyskanych wartości od 30% do 50% w stosunku do betonów referencyjnych niezależnie od wskaźnika w/c. Dodatkowo autorzy, przeprowadzili badania wpływu temperatury na właściwości betonów zawierających w swoim składzie płatki z opadowego PET. Betony testowe poddano działaniu temperatury 200°C, 400°C i 600°C, po cyklu ogrzewania dla próbek oznaczono wytrzymałość na zginanie. O ile przy najniższej temperaturze (200°C) nie zaobserwowano znaczących różnic wytrzymałości w stosunku do betonów referencyjnych (poniżej temperatury topnienia politeraftelanu etylenu < 250°C), to w przypadku ekspozycji betonu na temperatury wyższe nastąpiła degradacja PET. W miejsce zdegradowanych cząstek PET, które uległy stopnieniu w wyniku wydzielania się gazów powstały znacznej wielkości pory, które przyczyniły się do zwiększenia porowatości betonu, a w efekcie tego zmniejszyła się odporność betonu na naprężenia rozciągające powstające podczas zginania. Efekt ten był bardziej obserwowalny w strefie przypowierzchniowej próbek. Takie same obserwacje poczynił wcześniej (Li i in.,2004) w betonie o wysokiej wytrzymałości.

Podobne zachowania zostały opisane także przez (Hernández-Olivera i Barluenga 2004), ale w betonach z innymi materiałami odpadowymi pełniącymi funkcję kruszywa. Według badań (Gullona i in.,2001), maksymalna degradacja PET występuje w tym przedziale temperatur między 350°C a 450°C z utratą masy 80% z powodu losowego rozerwania łańcuchów polimera w wyniku termicznej degradacji. Wpływ wielkości i kształtu ziaren z odpadowego PET badał również zespół (Fereira i in.,2012). Kruszywa sztuczne wytworzone z butelek pochodzących z odpadów zastosowano w ilościach 7,5% oraz 15% w kształtach opisanych przez autorów jako plastic coarse (PC), plastic flakes (PF) oraz plastic pellets (PP), (rys.18). Plastic pellets zostały otrzymane poprzez przeróbkę butelek PET w specjalnym ekstrudrze w którym wysuszony i rozdrobniony materiał został podgrzany i wytłoczony przez wrzeciono ekstrudera z filtrem polimerowym i dyszą przędzalniczą z 26 otworami.



Rysunek 18. Rodzaje odpadowego PET użytego w programie badawczym: **a/** Pc; **b/** Pf; **c/** Pp, (Fereira i in.,2012)

Badacze założyli wykonanie mieszanek betonowych o stałej konsystencji mierzonej opadem stożka w przedziale 130 mm +/- 10 mm, którą osiągnęto przez zmianę ilości dozowanej wody. Wyniki badań wykonanych mieszanek wskazały na wyraźną zależność konsystencji mieszanki w zależności o kształtu, wielkości oraz ilości zastosowanych odpadów PET pełniących rolę substytutu kruszywa naturalnego (rys.19).



Rysunek 19. Wpływ rodzaju i ilości kruszywa na zmianę wskaźnika w/c wynikającą z konieczności uzyskania zakładanej konsystencji (Fereira i in., 2012)

Zastosowanie odpadowego PET w formie płatków Pf lub grubych cząstek Pc powodowało znaczne obniżenie urabialności determinując potrzebę zwiększenia ilości dozowanej wody koniecznej do osiągnięcia zakładanej konsystencji, a przez to zwiększenia wskaźnika w/c.

W przypadku specjalnie wytworzonych granulek Pp ich kształt oraz niska zwilżalność PET pozwoliły przy tym samym dozowaniu zredukować ilość wody niezbędnej do uzyskania projektowanej konsystencji. Zmienne wskaźniki wodno-cementowe miały wpływ na uzyskane właściwości mechaniczne stwardniałych betonów. Wszystkie oznaczone parametry czyli wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu czy też moduł sprężystości wykazały znaczne obniżenie w stosunku do betonów referencyjnych, co także zostało potwierdzone przez (Saikia i in., 2013). Dodatkowo badacze próbowali znaleźć odpowiedź na pytanie jak wpływają warunki dojrzewania betonu na kształtowanie różnic między różnymi dozowaniami i rodzajami zastosowanych odpadów z PET. Niezależnie od warunków temperaturowo-wilgotnościowych różnice w wytrzymałościach w stosunku do betonów referencyjnych zostały utrzymane. Sformułowane przez zespół wnioski znalazły potwierdzenie w badaniach zaprezentowanych przez (Silva i in., 2013) który z zespołem stwierdził, że wraz ze wzrostem zawartości większych ziaren z PET oznaczonych jako PA w mieszance betonowej gwałtownie maleje jej urabialność, a uzyskane właściwości opisujące stwardniały beton wykazywały znaczące różnice w zależności od zawartości i kształtu zastosowanego kruszywa sztucznego wykonanego z odpadowego politeraftelan etylenu. Naukowcy ocenie poddali podstawowe parametry stwardniałego betonu takie jak wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie. Dodatkowo określono wpływ tego typu zamienników kruszyw naturalnych na skurcz betonu oraz jego nasiąkliwość. Przeprowadzili także badania trwałościowe związane z oznaczeniem odporności na karbonatyzację betonu wykonanego przy zastosowaniu tego typu materiałów zgodnie z normą portugalską (LNEC E-391. Concrete: determination of carbonation resistance).

Tabela 2. Zestawienie wyników głębokości karbonatyzacji betonów (Silva i in.,2013)

Opis betonu	Głębokość karbonatyzacji po 91 dniach [mm] dla próbek pielęgnowanych w warunkach laboratoryjnych
Referencyjny	18,7
C 7,5 PC (plastic coarse)	28,4
C 7,5 PP (plastic pellets)	22,4
C 7,5 PF (plastic flakes)	25,7
C 15 PP (plastic pellets)	20,8
C 15 PF (plastic flakes)	36,9

Wyniki głębokości penetracji betonów w czasie wykonanych na różnych rodzajach odpadowych kruszyw i różnych dozowaniach procentowej objętości stosu okrucowego (7,5% oraz 15%) w odniesieniu do betonu referencyjnego przedstawiono w tablicy 2. Badania wykonali po 91 dniach ekspozycji betonów na środowisko zawierające podwyższoną zawartość dwutlenku węgla (3%).

Przy zastosowaniu 7,5% odpadowego PET odporność na karbonatyzację betonu zawierającego różne formy spreparowanego odpowiednio zamiennika kruszywa obniżyła się w stosunku do betonu referencyjnego odpowiednio; dla PC o 35%, dla PP – 17%, a dla PF- 28%. Autorzy nie opisali możliwych przyczyn z wyjątkiem postawienia hipotezy, że zastosowanie tego typu kruszyw mogło spowodować rozszczelnienie struktury przez powstanie porów powietrznych w obrębie słabych połączeń tych aglomeratów z matrycą cementową. W innych badaniach (Rahmani i in., 2013) stwierdzili, że zastosowanie kruszywa z butelek PET o maksymalnym rozmiarze 7 mm jako częściowy zamiennik dla kruszywa drobnego w mieszance betonowej w procentach 5 %,10 %, i 15%, dało nieznacznie wyższą wytrzymałość na ściskanie jedynie przy 5% wymianie za kruszywo naturalne. (Azhdarpour i in.,2016), kontynuowali prace opisane wyżej i zastosowali cząstki odpadów pokonsumenckich PET jako częściowe zamienniki dla drobnego kruszywa w betonach zastępując 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % i 30 % z dwoma wielkościami płatków (1- granulacja od 2,0 – 4,9 mm, 2- granulacja 0,05 – 2,0 mm). Stwierdzili oni, że zastosowanie płatków PET do 10% zwiększyło wytrzymałość na ściskanie i zginanie także przy optymalnej zawartości tych kruszyw na poziomie dozowania do 5%. (Jaivignesh i in.,2017) kontynuował badania z betonów z zastosowaniem odpowiedni przygotowanych odpadów z opakowań PET. Zespół badaczy pozyskał dwa rodzaje kruszyw o odmiennej granulacji opisane jako plastic fines (PF) oraz plastic coarse (PC), które wprowadził do składu mieszanek betonowych. Badania przeprowadzono osobno wymieniając najpierw drobne kruszywo naturalne zamiennikiem PF w ilości 15%, 20% i 25%, a później w drugim etapie kruszywo grube w tych samych ilościach procentowych do objętości. Badania były prowadzone przy stosunkowo wysokiej zawartości cementu – 395 kg/m³.

Badacze potwierdzili, że pomimo specjalnie zaprojektowanych stosów okruszowych uwzględniających dwie różne frakcje odpadowego PET nie udało się ograniczyć negatywnego wpływu tego typu substytutu kruszywa naturalnego na właściwości mechaniczne betonu, ponieważ wytrzymałość na ściskanie badana po 28 dniach została obniżona w stosunku do betonu odniesienia od 9% do 17%. Inne badania wykonane również po 28 dniach dojrzewania betonu wskazały, że wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu została zredukowana w stosunku do referencji od 10% do 24%, a wytrzymałość na zginanie o 20% do 30%. Pomimo wciąż niedostatecznie zadawalających wyników prace nad zastosowaniem odpadowego, nieprzetworzonego PET dodawanego niejako „saute” do betonów są kontynuowane, czego dowodem są wciąż powstające prace naukowe np., opublikowane przez (Almeshal, i in.,2020). W badaniach tych autor po raz kolejny próbował zastąpić kruszywa drobne odpowiednio dla objętości 10%, 20%, 30% , 40% i 50% cząstkami odpadowego PET uzyskanymi z rozdrobnienia opakowań na napoje dla stosunkowo bogatych w cement betonów. Autorzy uzyskali wyniki wskazujące, że ten sposób zagospodarowania pokonsumenckich odpadów z tworzyw sztucznych nie ma technologicznego uzasadnienia, ponieważ konsystencja mierzona opadem stożka po dodaniu tego typu materiału w funkcji kruszywa drobnego zmniejszyła się odpowiednio o 12% 50% i 88% dla 10%, 30% i 50% wymiany PET, Wytrzymałość na ściskanie zmniejszyła się odpowiednio od 1,2%, aż do 90,6%, a wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu została zredukowana odpowiednio o 10,5% do 85,5%. (Frigione i in.,2010) opisali zastosowanie odpadowego WPET (waste pet) jako drobnego kruszywa o uziarnieniu zbliżonym do piasku kwarcowego nie przekraczającym 1,0 mm. Badacze wykonali szereg betonów o różnych wskaźnikach w/c zastępując objętościowo piasek 5% kruszywem sztucznym, z tym że sproszkowany odpadowy PET miał pełnić funkcję i kruszywa drobnego i wypełniacza wspomagającego doszczelnienie struktury betonu. Przy takim założeniu nie mogą dziwić uzyskane wyniki reologii mieszanek betonowych, które były porównywalne z wynikami reologii mieszanek referencyjnych wykonanych bez dodatków kruszyw WPET. Również właściwości mechaniczne tych betonów oznaczone jako wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu badane po 28 i 365 dniach nie wykazały znaczących różnic – nie przekraczały 2%. Natomiast w przypadku zastosowaniu kruszywa sztucznego zaobserwowano wyższy skurcz betonu po czasie 365 dni. Niejako kontynuacją badań opisanych powyżej była praca badawcza opisana przez (Umasabor, i in.,2020). Zespół naukowców zastosował sproszkowany odpadowy PET (zawartość frakcji 0,125 > 20%) w funkcji dodatku do betonu z nadrzędną zakładaną funkcją poprawienia urabialności mieszanki i doszczelnienia struktury matrycy cementowej. Sproszkowany politeraftelan etylenu został zastosowany jako dodatek w ilości 5%, 10% i 15% wagowo w odniesieniu do masy cementu. Jak pokazały wyniki badań konsystencji, nie potwierdziły się założenia autorów, że taki drobnoziarnisty dodatek do betonu spowoduje poprawę urabialności.

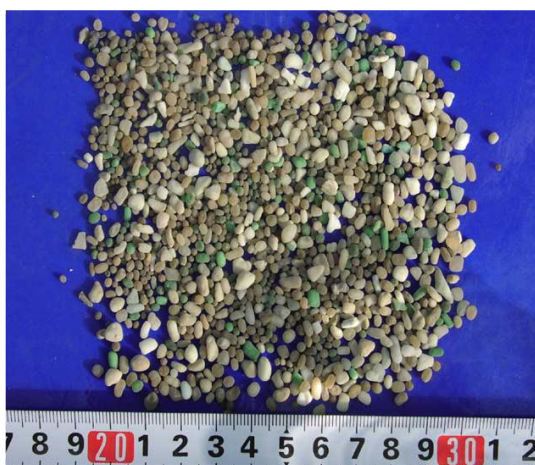
Uzyskane wyniki były wprost przeciwne ponieważ wraz ze wzrostem dodatku obserwowano obniżenie konsystencji mieszanki betonowej oznaczanej za pomocą stożka opadowego (tab.3).

Tabela 3. Wpływ dodatku sproszkowanego PET na redukcję urabialności

Ilość dodatku sproszkowanego PET w stosunku do masy cementu	Redukcja konsystencji za pomocą pomiaru opadu stożka
5%	↓81%
10%	↓87%
15%	↓> 90%

Na podstawie przeprowadzonych badań stwardniałego betonu autorzy zauważyli, że pozytywny wpływ na wytrzymałość na ściskanie uzyskali przy dozowaniu sproszkowanego PET w ilości 5% do masy cementu (m.c.) – wzrost o około 10%. W pozostałych dozowaniach zaobserwowano znaczny spadek – dochodzący do 15% w stosunku do betonu referencyjnego. Natomiast w przypadku badań wytrzymałości na zginanie nastąpił stopniowy spadek wraz ze wzrostem zawartości sproszkowanego dodatku PET w betonie dochodzący do 25% w przypadku 15% dodatku jako m.c.

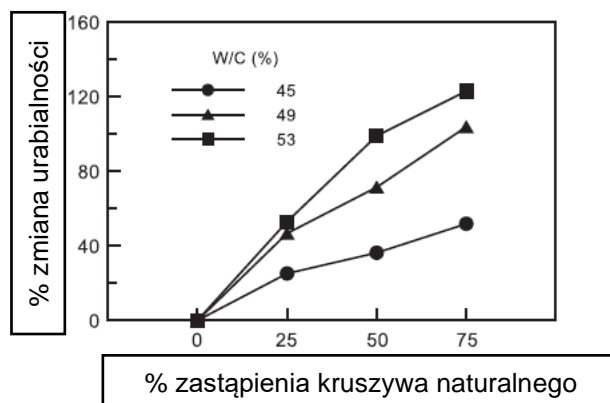
Nieco inne podejście do zagospodarowania odpadowego PET w funkcji zamiennika kruszywa naturalnego zaprezentowali (Choi i in., 2005), (Choi i in.,2009), (Guasmi i in.,2017) i (Guasmi i in.,2019). (Choi i in., 2005) w swoich badaniach znalazł zupełnie inny sposób wykorzystania strumienia odpadów pokonsumenckich z PET w betonie, łącząc mieszaninę pociętych butelek PET z żużlem wielkopieczowym (GGBS) lub piaskiem rzeczonym (Choi i in.2009). W 2006 roku opisał wraz zespołem badawczym pierwszą udaną kombinację połączenia dwóch materiałów odpadowych w wyniku czego wytworzono lekkie kruszywa. (rys 20.). Eksperymenty przeprowadzono w temperaturze topnienia PET (ok. 250°C). Cały proces wytwarzania kruszywa przeprowadzono za pomocą miksera w którym do wstępnie rozdrobnionych PET podgrzanych do temperatury 250°C wprowadzono drugi materiał, którym był granulowany żużel wielkopieczowy (GBFS). Proces produkcji kruszywa nazywanego przez autora WPLA (Waste Plastic Lightweight Aggregate) został ukończony po uzyskaniu trwałego połączeniu tych dwóch materiałów. Gęstość tak uzyskanego kruszywa zmniejszyła się o około 50% w odniesieniu do kruszyw naturalnych.



Rysunek 20. Wygląd otrzymanego przez Choi kruszywa WPLA (Choi i in., 2005)

Autorzy zaprezentowali wyniki badań przy zastąpieniu kruszywa naturalnego drobnego w 25%, 50% i 75% objętości tym lekkim kruszywem dla betonów o różnych wskaźnikach w/c (0,53, 0,49, i 0,45) co spowodowało obniżenie gęstości mieszanki betonowej w przedziale od 2% do 16%.

Zastosowanie kruszywa WPLA poprawiło także urabialność mieszanki betonowej, ponieważ w zamian za drobne kruszywo o uziarnieniu 0-2 mm zostało wprowadzone kruszywo grube o ziarnach kulistych i granulacji powyżej 2,0 mm. Widoczny efekt poślizgu mieszanki i „łożyskowaniu” zaczynu zaobserwowano w procentowym wzroście konsystencji w stosunku do mieszanki referencyjnej (rys 21).



Rysunek 21. Zmiana urabialność w zależności od ilości zastosowanego kruszywa WPLA jako zamiennika piasku (Choi i in., 2005)

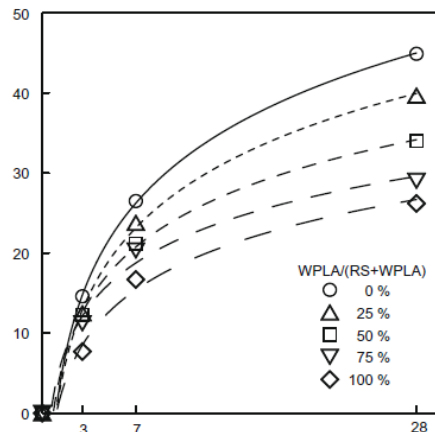
Wytrzymałość na ściskanie betonu spadła w konsekwencji zastosowania takiego zamiennika od 5% do 35%, w zależności od % zastąpienia piasku i stosunku w/c. W innej publikacji (Choi i in., 2009) opisali metodę wytworzenia i zastosowania w zaprawach cementowych kruszyw WPLA uzyskanych z połączenia piasku rzecznoego i przekształconych termicznie płatków PET w formie pasków o długości 5-15 mm z pociętych butelek.



Rysunek 22. Wygląd otrzymanego przez Choi kruszywa WPLA na bazie piasku rzeczego (Choi i in.,2009)

W kolejnych badaniach autorzy kontynuowali prace nad określeniem właściwości zapraw cementowych wytworzonych przy zastosowaniu 25%, 50% , 75% i 100% zamiany piasku naturalnego kruszywem WPLA. Wpływ zmiany zawartości kruszywa WPLA na urabialność zapraw oznaczonych jako wielkość rozpląwu wymuszonego był pozytywny i poprawiał urabialność od 3% przy 25% dozowania kruszywa WPLA do 22% przy zastosowaniu 100% WPLA.

Natomiast wzrost zastąpienia kruszywa naturalnego kruszywem sztucznym spowodował negatywny wpływ na uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie takich kompozytów (rys 23.).

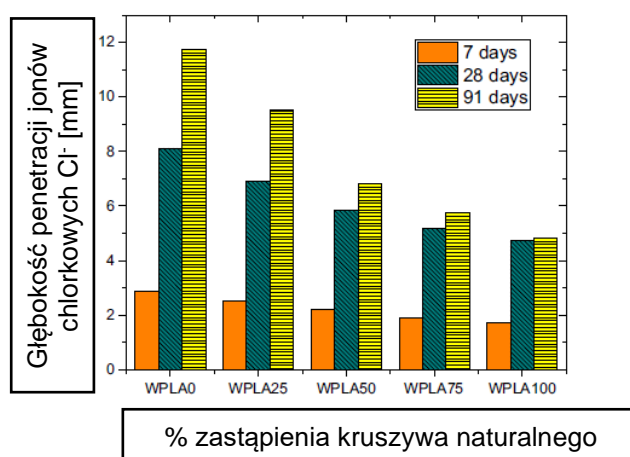


Rysunek 23. Wpływ zawartości kruszywa WPLA w zaprawie na rozwój wytrzymałości na ściskanie (Choi i in.,2009)

W przypadku wykonywanych betonów dla zastąpienia piasku kruszywem WPLA w ilości masowej 25%, 50% i 75% WPLA, uzyskane wytrzymałości na ściskanie spadły w stosunku do betonów referencyjnych średnio o 6%, 16% i 30% niezależnie od zastosowanych wskaźników wodno-cementowych z przedziału 0,45 do 0,53.

(Gouasmi i in.,2017) stworzył unikalny materiał kompozytowy w układzie PET-piasek krzemionkowy wytworzony poprzez wspólne sprasowanie odpadowego PET i piasku kwarcowego w wysokiej temperaturze. Taki materiał, po wstępnym utwardzeniu został przekruszony i zastosowany jako kruszywo odpadowe (WPLA).

Autorzy zastosowali takie kruszywo do wytworzenia zapraw cementowych o zmiennej wartości wskaźnika wodno-cementowego (0,71 – 0,84) i zmiennej zawartości kruszywa WPLA zastępującego piasek 25%, 50%, 75% i 100%. Uzyskane wyniki wskazały, że pomimo obniżenia współczynników sorpcyjności zapraw wykonanych na WPLA od 43 do 65% w porównaniu z zaprawą wzorcową, właściwości mechaniczne wyrażone wytrzymałością na ściskanie w zależności od stopnia wymiany kruszywa drobnego obniżyły się od 6% do 24%. Ciekawym badaniem w którym naukowcy uzyskali bardzo interesujące wyniki okazały się badania dyfuzji chlorków w takich zaprawach. W tym wypadku zaprawy zawierające najwięcej kruszywa WPLAX stanowiły największą barierę zatrzymującą migrację jonów chlorkowych przez kompozyt cementowy (rys.24).



Rysunek 24. Wpływ zawartości kruszywa WPLA na głębokość dyfuzji jonów chlorkowych, (Gouasmi i in.,2017)

W dalszych pracach (Gouasmi i in.,2019) próbowali znaleźć optymalne zastosowanie dla wytworzonych z wykorzystaniem ich technologii produkcji kruszyw lekkich na bazie odpadów z PET i piasku kwarcowego.

W niniejszym artykule opisali możliwość zastąpienia kruszyw naturalnych kruszywami WPLA w ilości 25%, 50%, 75% i 100% w tworzeniu stosu okrucowego dla jastrychów cementowych z przeznaczenie do zastosowania jako podkładów podłogowych. Autorzy sformułowali wnioski na podstawie zestawienia uzyskanych wyników w formie kilku istotnych punktów:

- włączenie kruszywa WPLA do kompozycji jastrychów cementowych modyfikuje urabialność mieszanek pozwalając na zmniejszenie ilości wody zarobowej i obniżenie wskaźnika w/c,
- ze względu na zastosowanie kruszywa o niskiej gęstości w stosunku do kruszyw naturalnego możliwe jest obniżenie ciężaru tego typu konstrukcji,
- w przypadku stosowania kruszyw WPLA obserwuje się obniżenie wytrzymałości na ściskanie w stosunku do materiału referencyjnego,

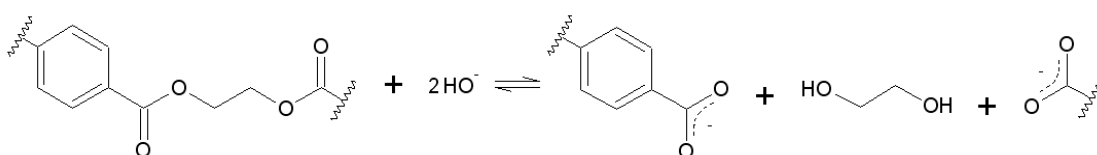
- dla materiałów wykonanych na bazie kruszyw WPLA obserwuje się widoczne obniżenie modułu sprężystości - 9,5%, 22,4%, 34% i 50% dla mieszanek zawierających odpowiednio 25%, 50%, 75% i 100% kruszywa WPLA, w porównaniu z mieszkanką WPLA0,
- właściwości mechaniczne stwardniałych kompozytów korelują proporcjonalnie do zmian gęstości.

Ostatni wnioskiem, bardzo ważnym z punktu widzenia trwałości – podczas obserwacji co prawda krótkoterminowej, nie wykazano jednak interakcji chemicznych pomiędzy matrycą cementową a matrycą organiczną złożoną z PET i piasku kwarcowego.

Niestety większość z przywołanych w niniejszym rozdziale pozycji literaturowych nie omawiała kwestii trwałości betonu zawierającego PET, a w szczególności na możliwość wystąpienia zjawiska hydrolizy prowadzącej do zniszczenia i obniżenia właściwości mechanicznych tworzonego kompozytu betonowego. To stosunkowo trudny i nie rozpoznany temat badawczy, a przecież, perspektywie projektowanego zastosowania jako kruszywa dla betonu lub zaprawy cementowej bardzo ważny. Surowy i niepowlekany PET wykazuje ogromną niestabilność chemiczną, destrukcyjną dla trwałości (Silva i in., 2005), Foti D., 2011), (Wiliński i in., 2016), (Won, J.P. i in., 2010). Mechanizm hydrolizy PET w środowisku alkalicznym betonu polega na reakcji chemicznej między polimerem PET (poli(tereftalanem etylenu)) a hydroksylo- i alkoksylanami zawartymi w cementowym mleczku wapiennym (roztworze wodnym zawierającym rozpuszczone wapno). W wyniku tej reakcji dochodzi do przerwania wiązań estrowych w cząsteczkach PET, co skutkuje powstawaniem mniejszych cząstek polimerowych, a w końcu do rozpadu całkowitego polimeru na związki prostsze, takie jak kwas tereftalowy i etylenoglikol. Hydroliza PET w środowisku alkalicznym betonu wymaga obecności wody oraz zasadowego środowiska ($\text{pH} > 7$), które zapewnia zaczyn cementowy ($\text{pH} \approx 12,5 - 13,5$). Woda penetruje przez porowatą strukturę betonu i dostaje się do jego wnętrza, gdzie rozpuszcza związki chemiczne obecne w PET. Związki te następnie reagują z hydroksylo- i alkoksylanami w cementowym mleczku wapiennym, prowadząc do hydrolizy PET. W celu zminimalizowania ryzyka hydrolizy PET-u w środowisku alkalicznym cementu, ważne jest, aby stosować odpowiednie proporcje i ilości PET-u, a także aby przeprowadzać odpowiednie badania i testy przed wprowadzeniem materiałów z PET-u do betonu w tym przede wszystkim badania długoterminowe. Temat hydrolizy PET-u w alkalicznym środowisku w kompozytach na bazie cementu poruszali w swoich pracach poruszali m.in. (Karim i in., 2013), (Pacheco-Torgal i in., 2011). Naukowcy opisali wpływ hydrolizy PET na właściwości betonu. W ich badaniach stwierdzono, że hydroliza PET w betonie może prowadzić do uwolnienia kwasu tereftalowego, który może reagować z wapniem obecnym w betonie, powodując zmniejszenie pH i osłabienie struktury betonu.

Natomiast potencjalna wczesna hydroliza PET w betonie może prowadzić do uwolnienia etylenoglikolu, który może powodować zmniejszenie prędkości hydratacji cementu i spowolnienie procesów utwardzania betonu.

Wielu autorów wykazało również, że hydroliza PET może powodować spadek wytrzymałości mechanicznej betonu, zmniejszenie jego elastyczności i zwiększenie nasiąkliwości. Innym przykładem były badania prowadzone (Cao i in., 2015) który zbadał wpływ dodatku odpadów z PET do betonu na jego właściwości. W badaniach stwierdzono, że hydroliza PET w betonie może prowadzić do zmniejszenia wytrzymałości betonu, spadku jego odporności na ścieranie oraz zmniejszenia mrozodporności. Uwolnienie substancji chemicznych, takich jak kwas tereftalowy, podczas hydrolizy PET może również prowadzić do korozji zbrojenia stalowego w betonie.



Rysunek 25. Schemat hydrolizy PET w środowisku alkalicznym (Wiliński i in.2016),

Główną przyczyną degradacji PET w matrycy cementowej (badanej w cemencie zapraw w odniesieniu do 1% nominalnej objętościowej zawartości włókien) opisaną przez (Wiliński i in., 2013) jest zjawisko hydrolizy politereftalanu etylenu, silnie wyzwalanej przez środowisko alkaliczne naturalnie pochodzące z wodorotlenku wapnia który wraz z żelcem C-S-H, są produktami reakcji uwodnienia cementu. Poliestry, czyli polimery zawierające grupy estrowe, takie jak PET, są podatne na hydrolizę w alkalicznych warunkach betonu (rys 25).

Według innych badań (Bodzek-Kochel i in., 2013), w środowisku silnie alkalicznym może wystąpić nawet zjawisko depolimeryzacji PET. Dlatego naukowcy starają się wyeliminować te dwie negatywne cechy PET w betonie. W celu zminimalizowania problemu hydrolizy PET w betonie (Wiliński D. i in.,2016) zastosowali odpowiednią powłokę z kopolimeru etylen/octan winylu (EVA). (Pelisser i in.,2012) obserwował mikrofotografie SEM matryce cementowej z PET, gdzie zauważył wysoki stopień degradacji włókien PET w alkalicznym środowisku betonu w wieku 150 i 365 dni dojrzewania. Zdecydowanie obniżenie trwałości i właściwości mechanicznych włókien poliestrowych w tym także PET w środowisku alkalicznym o podwyższonej temperaturze zaobserwował w swoich badaniach (Wang i in.,1987). (Won i in., 2010) obserwował zmiany przypowierzchniowe w betonie zawierającym 1% włókien z odpadowego PET narażonym dodatkowo na wpływ środowiska alkalicznego w którym zanurzone były próbki (pH ≈ 12,5). Wygląd próbek badacze analizowali za pomocą SEM w różnych etapach starzenia betonu od 30 do 120 dni z równoczesnym badaniem wytrzymałości na ściskanie.

Łącząc obraz z SEM z obniżeniem wytrzymałości na ściskanie betonów po 120 dniach (około 10% w stosunku do wytrzymałości początkowych badanych) stwierdził, że w środowisku alkalicznym betonu może nastąpić zjawisko hydrolizy PET generujące obniżenie właściwości mechanicznych tego kompozytu. (Silva i in.,2005) badając cienkie włókna PET pochodzące odpadów również potwierdził małą odporność tych włókien na alkalia pochodzące z zaczynu cementowego. W celu zbadania trwałości włókien PET z recyklingu zastosowanych w zaprawach cementowych, próbki zapraw wzmocnionych włóknami testowane były do 164 dni twardnienia. Autorzy zbadali rozwój wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie i zginanie, moduł sprężystości w czasie szukając odpowiedzi czy potencjalna hydroliza PET może wpłynąć na obniżenie jakiegoś z badanych parametrów. Pomimo znacznych różnic w degradacji powierzchni włókien poddanych bezpośrednio oddziaływaniu różnych, silnie alkalicznych roztworów (NaOH – pH 13, KOH – pH 12,9 oraz Ca(OH)₂ - pH 12,3) zaobserwowanych za pomocą analizy SEM, nie odnotowano obniżenie właściwości mechanicznych kompozytów cementowych badanych w czasie.

2.3.4 Podsumowanie przeglądu literatury

Zastosowanie pokonsumenckich opadów z PET w formie nieprzetworzonej w postaci włókien lub w postaci płatków powstałych z rozdrobnienia opakowań jako składnika betonu, pomimo pozytywnych aspektów ekologicznych nie jest rozwiązaniem doskonałym. W większości prowadzonych dla takich aplikacji badań, w których tego typu materiały zostały zastosowane w funkcji czy to włókna wzmacniającego czy też zamiennika kruszywa naturalnego, zaobserwowano szereg wad tego typu rozwiązań związanych z obniżeniem niektórych właściwości kompozytów cementowych. W przypadku właściwości świeżych mieszanek większość autorów opisywała znaczną utratę urabialności, problemy z utrzymaniem właściwości mieszanki w czasie czy też niewłaściwą homogenizację mieszanki zawierającej większe ilości włókien lub płatków z PET. Dla właściwości mechanicznych stwardniałych kompozytów obserwowano znaczne obniżenie wytrzymałości na ściskanie w zależności od przyjętego sposobu i ilości zastąpienia kruszywa naturalnego, wiążące się z koniecznością przeprojektowania receptur. Pozytywne efekty obserwowano w wąskim zakresie dozowania i stosowania włókien z PET w przypadku poprawy odporności na zarysowania młodego betonu oraz podwyższenia wytrzymałości na rozciąganie lub zginanie. Jednakże zastosowanie nieprzetworzonego PET w kompozytach cementowych z reguły prowadziło do obniżenia właściwości mechanicznych stwardniałych kompozytów obnażając niejako problemy z przyczepnością cząstek PET do zaczynu cementowego. Na styku zaczynu cementowego – powierzchnia PET rozpoczynał się proces delaminacji pod wpływem działania naprężeń ściskających lub rozciągających prowadzący do szybszej destrukcji kompozytu cementowego. Ciekawymi badaniami, które otworzyły nowe kierunki poszukiwań zastosowań odpadowego PET w betonie, eliminujące niektóre z opisanych powyżej wad były badania Choi i Gouasmi.

Badacze tworzyli materiały kompozytowe wykorzystując właściwości termoplastyczne tego polimera, łącząc go mineralnymi, drobnoziarnistymi materiałami (żużlem wielkopieczowym / piaskiem rzeczonym).

Jednakże i te badania nie były badaniami kompletnymi ponieważ nie zostały sprawdzone i przetestowane właściwości wykonanych betonów / zapraw w testach długoterminowych i starzeniowych, a także nie wykorzystano potencjału stworzenia kompozytowych kruszyw na bazie surowców odpadowych trudnych obecnie do zagospodarowania.

W zagospodarowaniu powstających odpadów czy to pokonsumenckich z tworzyw sztucznych czy też ubocznych produktów spalania należy zwrócić uwagę na ich ponowne użycie, jeśli tylko warunki techniczne odpadów oraz powstałe w nich produkty są bezpieczne i przydatne z punktu widzenia właściwości do dalszego wykorzystania. Poszukiwanie możliwości prostego przetwarzania, ale i wykorzystania odpadów jest ważnym czynnikiem redukcji procesów ich składowania, który powinien być ostatecznością. Przedstawione w literaturze badania prowadzone w obszarze poznania charakterystyk różnego rodzaju odpadów i ich zastosowań, wskazują, iż szereg z nich można w części lub w całości ponownie wykorzystać, na przykład jako składnik betonu. Jednakże podstawą jest zaprojektowanie odpowiedniego procesu, który pozwoli na ponowne wykorzystanie tych odpadów w sposób bezpieczny, tworząc z tych odpadów nowy użyteczny produkt – na przykład składnik betonu. Znalezienie najlepszego sposobu na wykorzystanie dwóch rodzajów różnych odpadów jest podstawą idei inteligentnego ich zagospodarowania jako użytecznego materiału budowlanego. Połączenie w jednym kompozycie ubocznych produktów spalania i pokonsumenckich odpadów z tworzyw sztucznych (przede wszystkim PET) pozwala otworzyć nowe obszary zastosowania tych odpadów, tym razem w nowej funkcji – jako kruszywa. Wprowadzając częściowo taki materiał do betonu towarowego możemy zastąpić kruszywa naturalne pochodzące z nieodnawialnych zasobów naturalnych. Działanie takie wpisuje się w ideę zrównoważonego i nowoczesnego budownictwa ekologicznego.

3. Cel i tezy pracy

Chcąc wyjaśnić potrzebę opracowania niniejszej rozprawy doktorskiej oraz motywację autora do jej napisania, a przedtem wykonania obszernego programu badawczego należy najpierw podkreślić, że obecna wiedza pozyskana z przeglądu literatury temat zastosowania odpadów z PET do produkcji betonów cementowych jest nadal stosunkowo mała. Powszechne stosowanie i zagospodarowanie odpadowego politereftalanu etylenu jako składnika kompozytu na bazie cementu wymaga przeprowadzenia dalszych badań w celu zrozumienia wpływu takich składników na właściwości betonu lub całkowitego przemodelowania formy w jakiej odpadowy PET będzie do takiego kompozytu wprowadzany.

Wiele badań jakie zostały przeprowadzone i omówione w przeglądzie literatury skupia się przede wszystkim na badaniach podstawowych właściwości mechanicznych kompozytów betonów lub zapraw cementowych wytworzonych przy zastosowaniu odpadowego PET w różnych formach (włókna, płatki, kruszywo). Niewiele jest prac, które poruszają problem trwałości tego polimera w alkalicznym środowisku zaczynu cementowego i wpływu reakcji hydrolizy na właściwości kompozytów na bazie cementu w dłuższej prognozowanym czasie eksploatacji. To problem złożony i trudny, dlatego też z pozoru prosty sposób na zagospodarowanie odpadów z PET w funkcji składnika betonu nie jest rozwiązaniem popularnym i dotąd nie został wprowadzony powszechnie w technologii produkcji materiałów budowlanych wytwarzanych na bazie cementu.

Celem pracy badawczej opisanej w niniejszej dysertacji było opracowanie technologii wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego powstałego w procesie termicznej syntezy odpadów z termoplastycznych polimerów (PET) oraz ubocznych produktów spalania oraz zbadanie użyteczności takiego kruszywa w kompozytach na bazie cementu.

Głównymi zagadnieniami istotnymi w pracach związanych wytworzeniem nowego kompozytu były:

- możliwość stworzenia nowego produktu w 100% pochodzącego z materiału odpadowego;
- zaprojektowanie prostej technologii wytwarzania;
- zminimalizowanie wpływu na środowisko nowej technologii wytwarzania materiału poprzez obniżenie ilości dostarczonej energii niezbędnej do syntezy lub wykorzystania ciepła odpadowego z innych procesów produkcyjnych;
- stworzenie pełnowartościowego zamiennika materiałów pochodzących z wyczerpalnych źródeł np. zasobów kruszyw naturalnych.

Podczas planowania eksperymentalnej technologii wytwarzania, wybór składników kompozytu i jego przeznaczenie był naturalną konsekwencją powyższych założeń.

Punktem wyjścia do dalszych rozważań, który wyznaczył na podstawie celu badawczego kierunek badań i metody ich przeprowadzenia było wyznaczenie dwóch tez badawczych:

Teza 1.

Zastosowanie syntezy termicznej PET z drobnoziarnistymi wypełniaczami pochodzenia mineralnego pozwala na wytworzenie lekkiego kruszywa syntetycznego mającego zastosowanie w kompozytach betonowych.

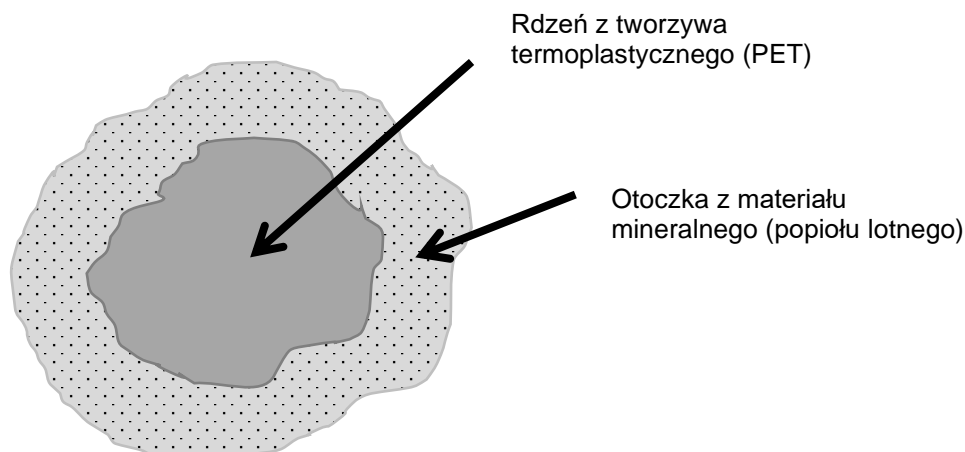
Teza 2.

Zastosowanie PET w betonie po uprzednim wytworzeniu na jego bazie kruszywa jest możliwe bez utraty właściwości betonu i jego trwałości.

Te dwa stwierdzenia, które zawierają główną przesłankę badawczą dla wszystkich przeprowadzonych i opisanych eksperymentów związanych z wytworzeniem i badaniem kruszyw kompozytowych oraz możliwości ich aplikacji, zdeterminowały przyjęty program badań i ewolucję metod wytwarzania kruszywa opisanych w niniejszej dysertacji.

4. Wstępny eksperyment – próby wytworzenia lekkiego kruszywa kompozytowego

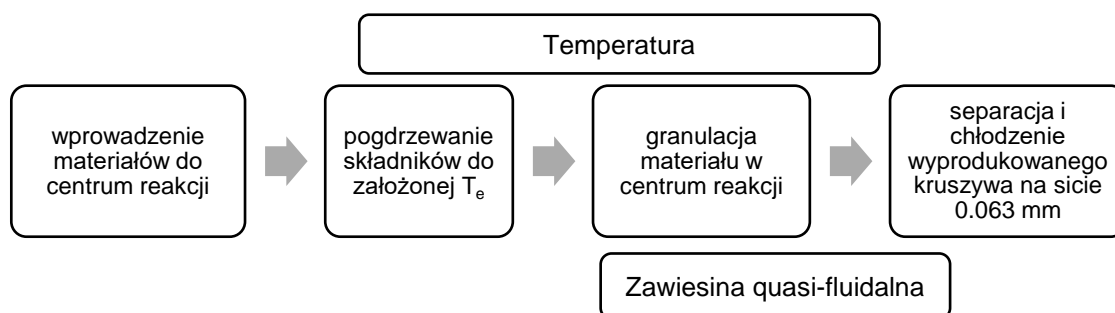
W celu izolacji czystego, nieprzetworzonego odpadowego płatką z PET przewidzianego do aplikacji w środowisku alkalicznym betonu, przeprowadzono szereg wstępnych testów mających na celu opracowanie metody wytworzenia kruszywa o budowie warstwowej. Posiłkując się wynikami eksperymentu przeprowadzonego przez (Choi i in., 2005) budowa ziarna kruszywa miała wyglądać jak na rys.26.



Rysunek 26. Struktura projektowanego ziarna kruszywa

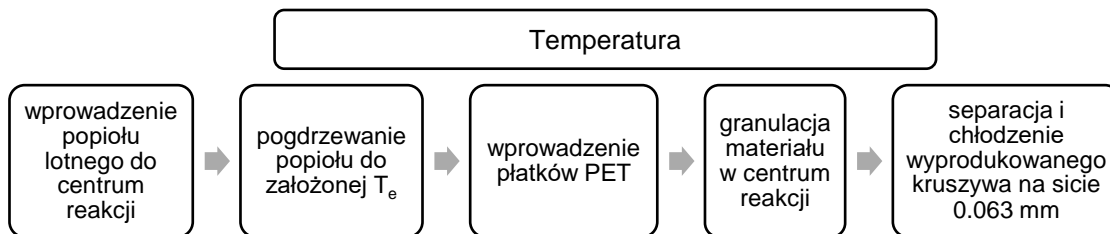
Założeniem eksperymentu było zastosowanie innego niż opisany we wspomnianej pracy mineralnego drobnoziarnistego materiału odpadowego (popiołu lotnego), którego zadaniem było otulenie całego płatką PET powłoką mineralną, skutecznie uniemożliwiającej zainicjowanie destrukcyjnej reakcji hydrolizy politereftalanu etylenu w alkalicznym otoczeniu zaczynu cementowego i ewentualnie mogącej brać częściowo udział w reakcji pucolanowej z cementem. Dodatkowo zaprojektowano zupełnie inne niż zaprezentowano przez (Choi i in., 2005) technologie wytwarzania kruszyw. Zespół pod przewodnictwem tego badacza wykorzystał mikser do produkcji płatków PET w temperaturze 250°C i prędkości wirowania 30-50 obr./min. Po 20 sekundach mieszania do wprowadzenia płatków PET o wymiarach 5-15 mm wprowadzono drugi materiał, którym był granulowany żużel wielkopiecowy (GBFS). Proces produkcji kruszywa o nazwie WPLA (Waste Plastic Lightweight Aggregate) został zakończony po połączeniu tych dwóch materiałów. W opisywanym eksperymencie wytworzenia lekkiego kruszywa kompozytowego materiał uzyskano przy wykorzystaniu dwóch autorskich metod A i B. Główną różnicą w stosunku do metody wytwarzania WPLA był inny przebieg procesu syntezy dwóch materiałów odpadowych opisany ogólnie na rysunkach 27 i 28, polegającej na zmianie kolejności dozowania materiałów, sposobu ogrzewania i chłodzenia oraz separacji.

Ze względu na trwający proces ich zastrzeżenia w urzędzie patentowym dysertacja nie zawiera szczegółowych opisów tych metod, a jedynie opisuje wyniki badań uzyskane z wykorzystaniem opracowanych materiałów (Górak i in. 2020), (Górak i in. 2021), (Górak i in. 2022), (P.438178). Nowością w eksperymencie było zastosowanie surowców antropogenicznych, które ze względu na swoje właściwości chemiczne i fizyczne nie mogą być bezpośrednio stosowane jako samodzielny składnik betonu lub cementu. W efekcie stanowią duże obciążenie dla środowiska naturalnego, ponieważ są odpadami trudnymi do zagospodarowania w tego typu aplikacjach i nierzadko zalegają na hałdach przykładowych. To także inne podejście materiałowe, niż to zastosowane przy wytwarzaniu kruszywa WPLA w którym wykorzystano cenny, z punktu widzenia technologii cementu lub betonu materiał mineralny, będący naturalnym składnikiem cementów żuźlowych lub aktywnym dodatkiem typu II w betonie – czyli granulowany żużel wielkopiecowy (Choi i in., 2005) lub piasek rzeczny (pył mineralny przechodzący przez sito 0.15 mm) będący naturalnym kruszywem drobnym (Choi i in., 2009). Jak już wspomniano wyżej, w trakcie wykonywania eksperymentu sprawdzano dwie metody połączenia płatków z PET pochodzących z odpadów (butelki) z drobnoziarnistym wypełniaczem, którym był popiół lotny pochodzący ze spalania osadów ściekowych wychwyconych w oczyszczalni ścieków (ssFA) oraz popiół krzemionkowy ze spalania węgla kamiennego (FA) pochodzący z elektrowni węglowej. Jedno ze sprawdzanych rozwiązań polegało na wytworzeniu zawiesiny quasi-fluidalnej z mieszaniny drobnych pyłów mineralnych oraz płatków tworzywa termoplastycznego w rurze wykonanej ze szkła borowo-krzemowego z jednoczesnym doprowadzeniem temperatury przewyższającej temperaturę topnienia PET (założona temperatura eksperymentu T_e) do momentu uzyskania projektowanej struktury ziarna (rys. 27).



Rysunek 27. Poglądowy schemat procesu wytwarzania kruszywa według metody (A)

Drugą metodą było wspólne podgrzanie i mieszanie płatków PET wraz z popiołem lotnym przy założeniu, że ciepło odebrane przez mineralny wypełniacz zapewni odpowiednią temperaturę płatkom PET (powyżej temperatury topnienia) umożliwiającą trwałe otoczenie zdeformowanego w trakcie procesu topnienia ziarna PET mineralną powłoką. Schematyczne planowane procesy przedstawione na rys.28.



Rysunek 28. Poglądowy schemat procesu wytwarzania kruszywa według metody (B)

Zarówno w pierwszej metodzie jak i drugiej metodzie założono, że temperatura eksperymentu T_e będzie zawierała się w zakresie między 330°C - 400°C , a więc zakresie znacznie przekraczającym temperaturę topnienia PET ($\approx 250^{\circ}\text{C}$).

4.1 Materiały wykorzystane w eksperymencie

4.1.1 Politereftalan etylenu – funkcja rdzenia

W eksperymencie zostały wykorzystane płatki PET pochodzące z procesu recyklingu butelek i opakowań spożywczych pozyskane z zakładu przetwórstwa tworzyw sztucznych zajmującego się także recyklingiem (rys. 29).

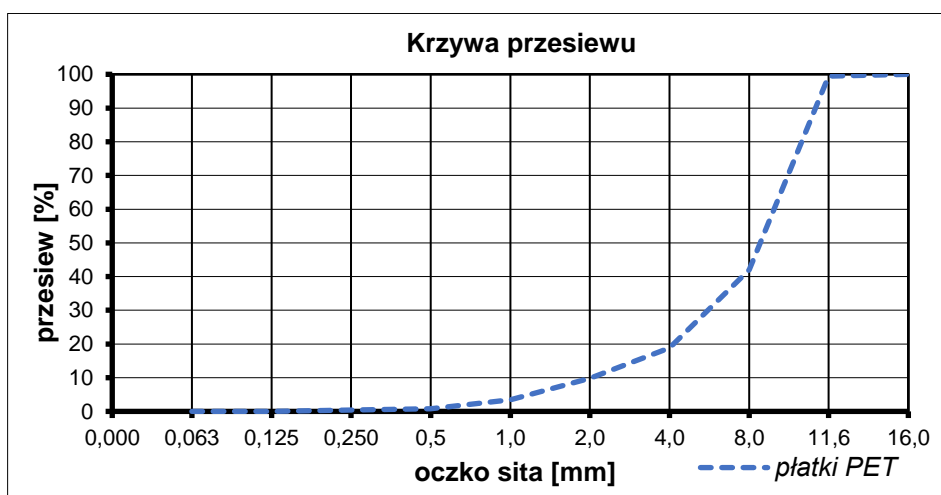


Rysunek 29. Wygląd płatków PET wykorzystanych w eksperymencie

Tabela 4. Właściwości płatków PET (dane producenta - ERMAX)

Właściwości	Jednostka	Wartość
Specyfikacja		
Kolor	mix	-
Forma (kształt)	płatki	-
Lepkość właściwa (iV-Value)	dl/g	0,75+/-0,5
Parametry czystości płatka		
Rozmiar ziarna (płatka)	mm	< 12
Gęstość nasypowa	kg/m ³	250+/-50
Gęstość objętościowa	kg/m ³	1100 - 1350
Zawartość pyłów	%	< 0,5
Wilgotność	%	< 1,0
Temperatura topnienia	°C	250,00
Metal	ppm	< 100
Papier	ppm	< 50
Polyolefin	ppm	< 50
PVC	ppm	< 50
Płatki (klej)	ppm	< 1,0
Inne	ppm	< 300

W trakcie procesu recyklingu wykorzystano odpady o kodzie 15 01 02 pochodzące z opakowań wykonanych z tworzyw sztucznych o charakterystyce „absolute non-hazardous” Właściwości wykorzystanych w eksperymencie płatków PET (dane producenta) zostały zaprezentowane w tab. 4.



Rysunek 30. Analiza sitowa płatków PET

Dodatkowo dla płatków PET wykonano analizę sitową, która potwierdziła, że maksymalny rozmiar płatka nie przekracza 12 mm, a dodatkowo stanowić miała informację o wyjściowym wymiarze „ziarna” przed obróbką termiczną i połączeniem z droбноziarnistym wypełniaczem mineralnym (rys. 30).

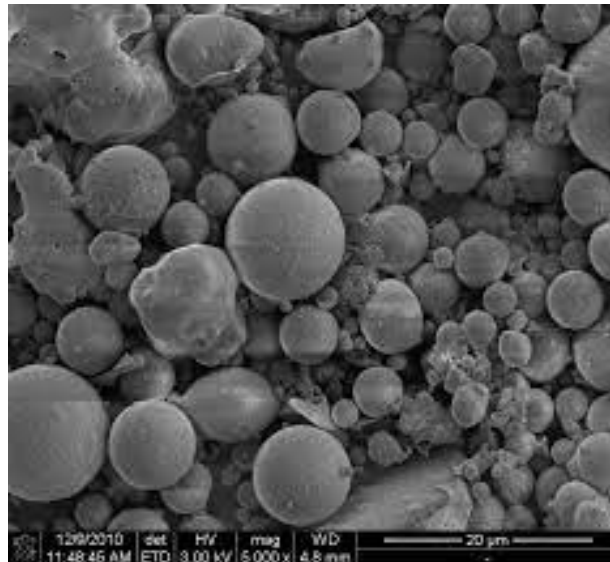
4.1.2 Popioły lotne – funkcja wypełniacza

Do stworzenia pilotażowego ziarna kompozytu z rdzeniem z płatka PET użyto dwa mineralne, droбноziarniste materiały – popioły lotne ze spalania:

- węgla kamiennego – popiół lotny krzemionkowy (FA -fly ash)
- osadów ściekowych – popiół lotny (ssFA – sewage sludge fly ash)

Z założenia materiały miały pełnić funkcję napelnacza w projektowanym kompozycie, zarazem pełniąc izolującą funkcję dla rdzenia PET poprzez utworzenie bariery fizycznej w warstwie stykowej z alkalicznym środowiskiem zaczynu cementowego. Popiół lotny krzemionkowy to odpad ze spalania przede wszystkim węgla kamiennego z udziałem materiałów współspalanych (kod odpadu 10 01 17). Przy spełnieniu wymagań normowych (PN-EN 450-1) to także pełnoprawny wyrób budowlany. Norma PN-EN 450-1:2012, definiuje popiół lotny jako *drobnouziarniony pył, składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, otrzymywany przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale lub bez udziału materiałów współspalanych, wykazujący właściwości pucolanowe*.

Popiół lotny krzemionkowy jest powszechnie stosowanym i cenionym materiałem w przemyśle budowlanym, zwłaszcza cementowym i betonowym. Norma PN-EN 450-1 w Tabelach 1 i 2 określa wymagania, jakie musi spełniać popiół lotny jako składnik betonu. Oprócz cech chemicznych, określone są także wymagania dotyczące strat prażenia, a także miąłkość. Z punktu widzenia właściwości mieszanki betonowej i betonu są to bardzo istotne cechy tego materiału. Dlatego też, nie każdy popiół lotny pochodzący ze spalania może być stosowany jako bezpośredni składnik betonu czyli dodatek typu II wg normy betonowej PN-EN 206. Wysoka zawartość niespalonego węgla czyli strat prażenia zwiększa jego wodożądność, co może skutkować pogorszeniem właściwości reologicznych mieszanki betonowej i jak również trwałości betonu stwardniałego (Giergiczny, 2013), (Giergiczny i in.,2016). Dlatego też, w przemyśle cementowym i betonowym pożądane są popioły o możliwie najniższej zawartości strat prażenia (poniżej 5%). W takich popiołach dominują ziarna sferyczne (rys. 31), które odpowiadają za efekt „łożyskowania” wykorzystywany do łatwego upłynnienia mieszanki betonowej lub zaprawy zawierającej taki popiół.

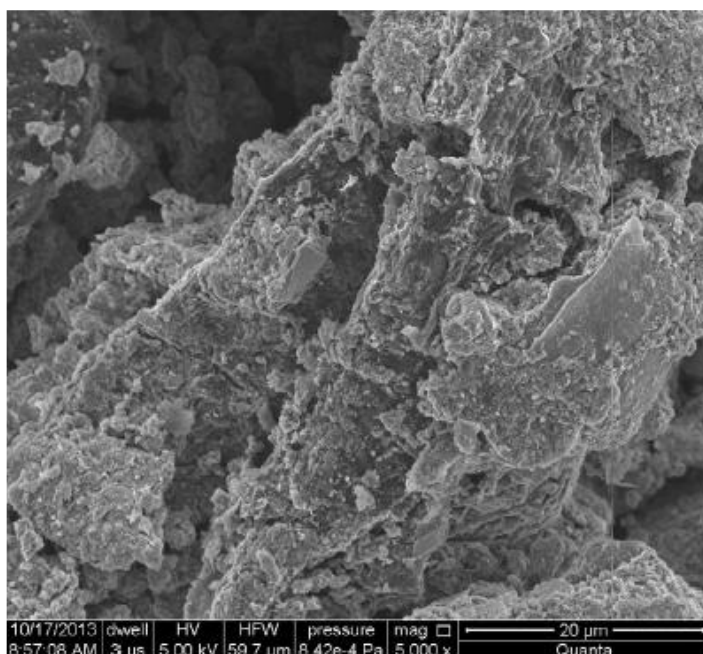


Rysunek 31. Zdjęcie SEM popiołu lotnego krzemionkowego (Giergiczny i in., 2016)

Z kolei popiół lotny z termicznego przekształcania osadów ściekowych powstaje w wyniku procesu spalania odpadów stałych pozyskanych w procesie uzdatniania ścieków komunalnych przeprowadzanego w temperaturze około 850°C w piecach fluidalnych. Osady ściekowe to materiał odpadowy pozostały po procesie oczyszczania ścieków wychwyconych zazwyczaj w dwóch etapach:

- podczas obróbki fizyczno-chemicznej
- podczas obróbki biologicznej.

W piecach fluidalnych osady ściekowe są spalane w złożu piaskowym, a powstające w procesie uboczne produkty spalania to popioły lotne o kodzie odpadu 19 01 14. Są to popioły diametralnie różniące się od „klasycznych” popiołów lotnych krzemionkowych pochodzących ze spalania węgla kamiennego omówionych powyżej. W szczególności popioły ssFA nie spełniają standardowych wymagań zgodności wg. PN-EN 450-1 w zakresie definicji, a także wymagań chemicznych i fizycznych ustanowionych przez tę normę rozdrobnienia materiału wg PN-EN 451-2 lub ilościowego obowiązkowego dla produkcji cementu progu > 25% zawartości reaktywnej krzemionki, SiO₂ (PN-EN 197-1). Nie sposób także pominąć negatywnych z punktu zastosowania w betonie czy też zaprawie cech fizycznych, takich jak ziarna niesferyczne (Gorazda i in., 2016), (Stempkowska i in., 2015). Dodatkowo, zmienność składu chemicznego i uziarnienia praktycznie uniemożliwia stosowanie tego materiału jako składnika betonu czy też cementu.



Rysunek 32. Zdjęcie SEM ziarna popiołu ze spalania osadów ściekowych (Latosińska 2016)

Popioły ze spalania osadów ściekowych zawierają znaczne ilości związków fosforu, które mogą opóźnić proces hydratacji cementu. Nieregularne kształty ziaren (rys. 32) wpływają także negatywnie na urabialność mieszanki betonowej. Opisane powyżej właściwości tych popiołów połączone z częstym brakiem ich aktywności pucolanowej eliminują ten materiał jako dodatek do betonu i to zarówno typu I czyli wypełniacza prawie obojętnego jak i dodatku typu II o właściwościach pucolanowych lub utajonych właściwościach hydraulicznych (Rutkowska i in., 2017), (Lynn i in., 2015), (Latosińska 2016).

Tabela 5. Wybrane właściwości chemiczne popiołów użytych do eksperymentu

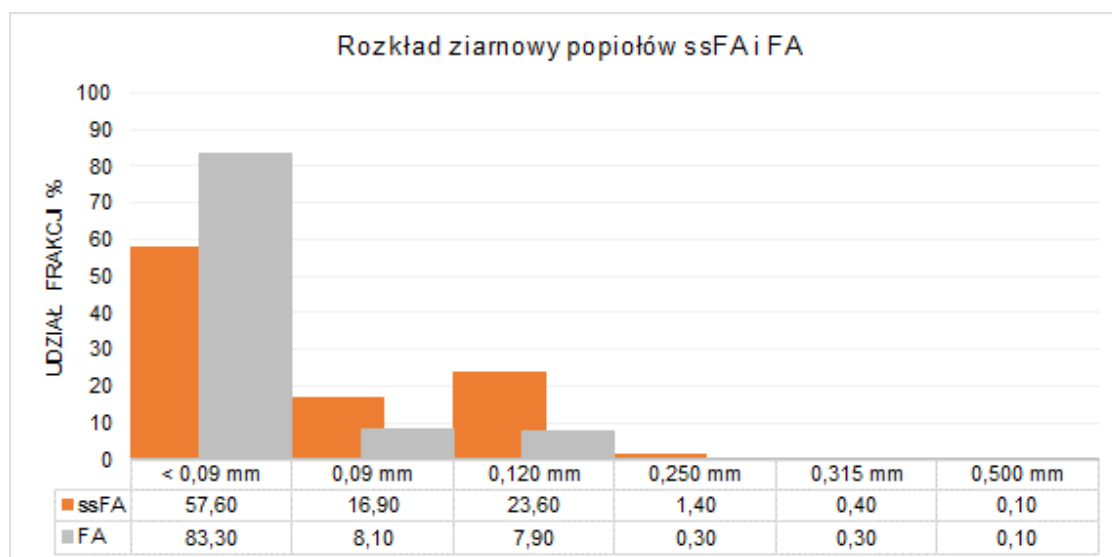
Właściwości	Jednostka	Wartość	
		ssFA	FA
Cl ⁻	%	0,044	0,015
SO ₃	%	1,130	0,5
CaO	%	16,88	3,31
SiO ₂	%	44,31	52,50
Al ₂ O ₃	%	17,38	27,20
Fe ₂ O ₃	%	10,59	5,82
MgO	%	5,25	2,45
P ₂ O ₅	%	25,40	0,40

Do doświadczeń i próby stworzenia nowego kompozytu odpadowego zastosowano popioły lotne krzemionkowe (FA) oraz popioły lotne ze spalania osadów ściekowych (ssFA) których parametry zbadano według wymagań normy PN-EN 450-1, a wyniki zestawiono w tablicy 5 i 6.

Tabela 6. Wybrane właściwości fizyczne popiołów użytych do eksperymentu

Właściwości	Jednostka	Wartość	
		ssFA	FA
Straty prażenia	%	1,57	5,90
Wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach	%	72	79
Wskaźnik aktywności pucolanowej po 90 dniach	%	70	88
Gęstość nasypowa	kg/m ³	1,30	1,10
Gęstość objętościowa	kg/m ³	2,42	2,18

Analizując uzyskane wyniki badań można stwierdzić, że klasyczny popiół krzemionkowy przy takich stratach prażenia (> 5%) nie mógłby być zastosowany bezpośrednio jako dodatek typu II do betonu zgodnie z wymaganiami normy – krajowego uzupełnieni do PN-EN 206. Z kolei popiół lotny ze spalania osadów ściekowych wykazał się mniejszą niż wymagane normą PN-EN 450-1 aktywnością pucolanową, dodatkowo przekraczając wymagania w zakresie zawartości fosforanów wyrażonych jako P₂O₅. Dodatkowo przeprowadzono analizę rozkładu ziarnowego popiołów FA i ssFA według normy PN-EN 196-6, a dane w formie wykresu zaprezentowano na rys.33.



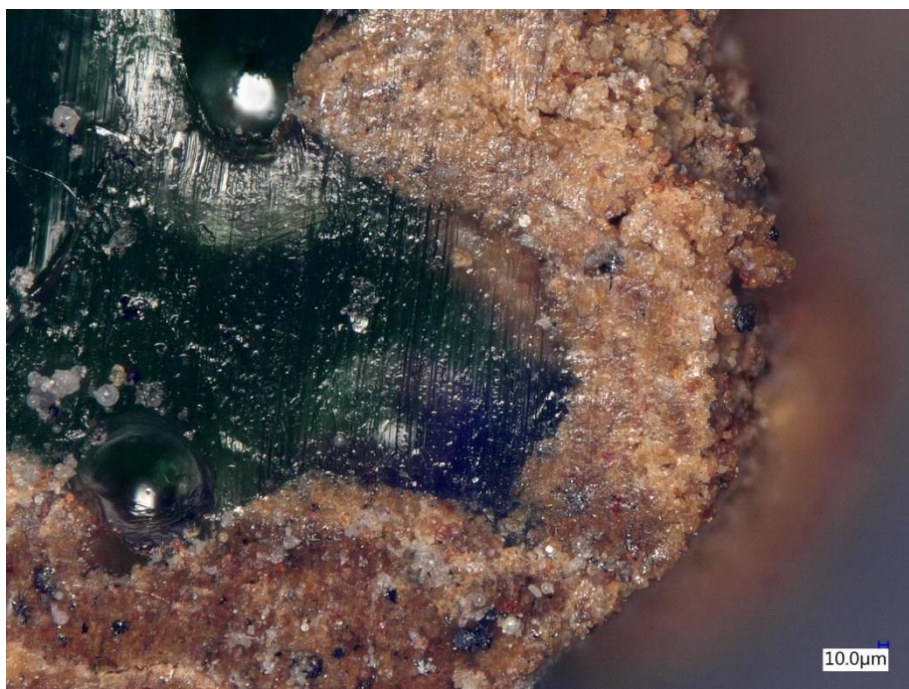
Rysunek 33. Rozkład ziarnowy popiołów wykorzystanych w eksperymencie

4.2 Wstępne wyniki eksperymentu – lekkie kruszywo kompozytowe CLA

W wyniku obróbki termicznej płatków PET i popiołów ssFA metodą A uzyskano granulki kruszywa w większości o kształcie ziaren zbliżonym do owalnego i kulistego z nieznaczną ilość ziaren płaskich i wydłużonych (rys. 34), stanowiące połączenie rdzenia PET i otoczki wypełniacza, z widoczną, dobrze zaznaczoną strefą kontaktu (rys.35).



Rysunek 34. Kruszywo CLA (PET+ssFA) wytworzone metodą A



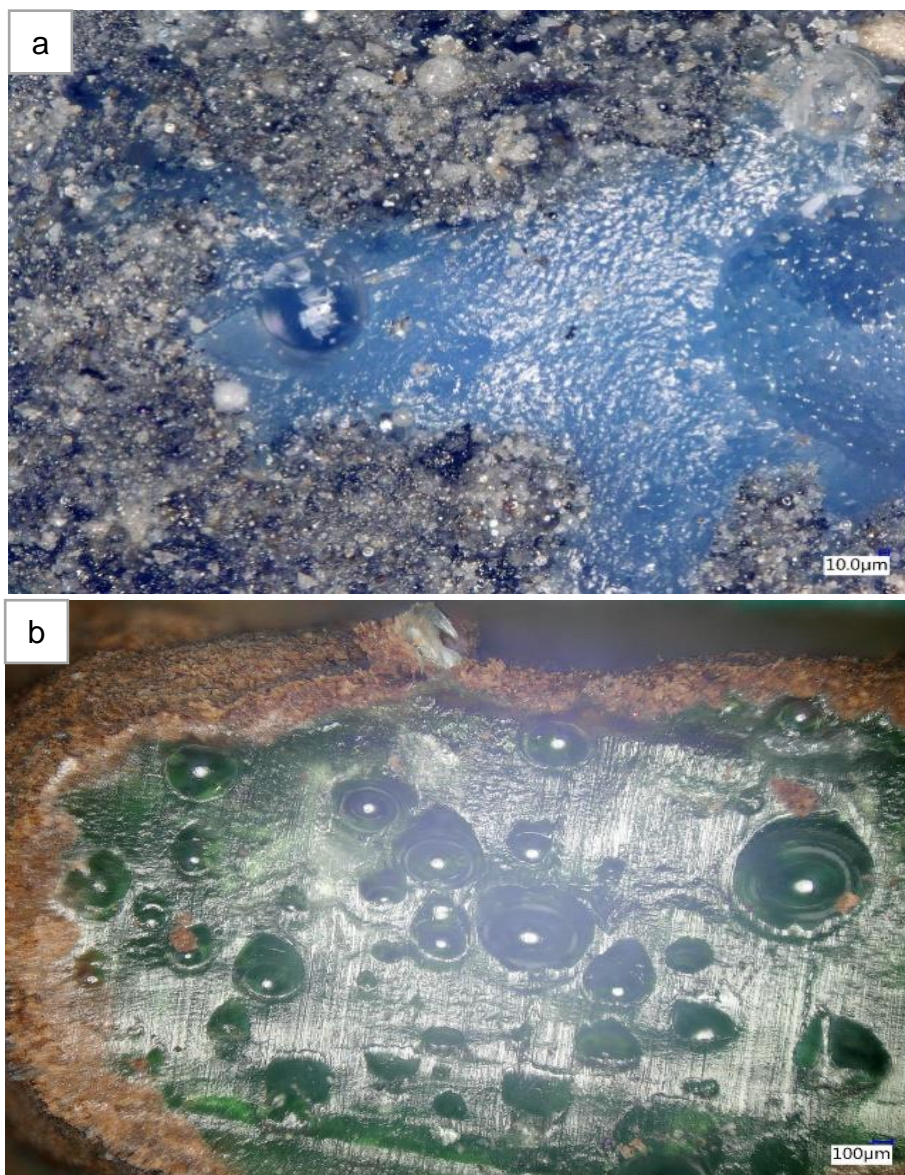
Rysunek 35. Przekrój ziarna kruszywa CLA (PET+ssFA) wytworzonego metodą A

W przypadku wytworzenia kruszyw za pomocą metody B uzyskano ziarna nieregularnie ukształtowane (płaskie i wydłużone), o bardziej niż w metodzie A zróżnicowanej granulacji (rys. 36a i 36b).



Rysunek 36. a/ Kruszywo CLA_1 (PET+FA) wytworzone metodą B, **b/** Kruszywo CLA (PET+ssFA) wytworzone metodą B

Przekrój ziarna, zobrazowany na rys. 37a i 37b, przedstawia zamknięte pęcherzyki powietrza, wskazujące na prawdopodobny etap odparowywania wody z powierzchni płątka lub wskazujące na znaczne przekroczenie temperatury topnienia PET.



Rysunek 37. a/ przekrój ziarna CLA_2 (PET+FA) wytworzonego metodą B, **b/** przekrój ziarna CLA_3 (PET + ssFA) wytworzonego metodą B

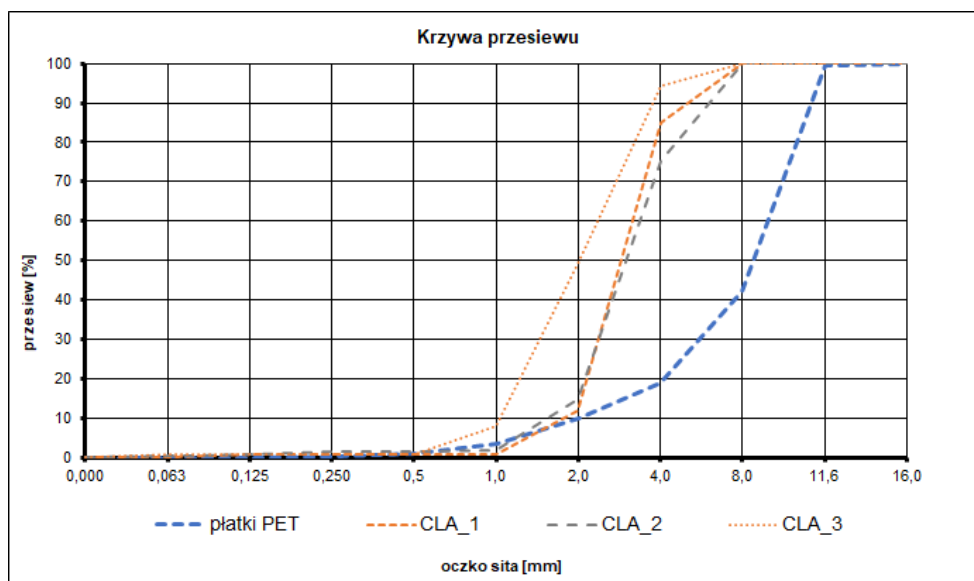
4.3 Wyniki badań kruszyw CLA

Rezultatem przeprowadzonych eksperymentów było powstanie trzech odmian kruszywa kompozytowego CLA (Composite Lightweight Aggregate) o zbliżonym uziarnieniu odpowiadającym frakcji 2-8 mm, a różniącymi się między sobą kształtem ziaren oraz materiałem napełniającym stanowiącym otoczkę rdzenia z płatka PET. Dla tak uzyskanych kruszyw zostały przeprowadzone badania podstawowych cech fizycznych. Wyniki badań zostały zaprezentowane w tabelicy 7. Ze względu na fakt, że podczas prowadzenia eksperymentu nie określono proporcji udziału poszczególnych składników w procesie syntezy, udział składników kompozytu ustalono poprzez wyznaczenie % zawartości PET za pomocą badania strat prażenia zgodnie z PN-EN 196-2 dla poszczególnych próbek kruszyw.

Tabela 7. Zestawienie wyników badań podstawowych cech fizycznych kruszyw CLA

Charakterystyka kruszywa		Oznaczenie kruszywa		
		CLA_1	CLA_2	CLA_3
Główne składniki	Rodzaj osnowy mineralnej	popiół lotny ze spalania osadów ściekowych (ssFA)	popiół lotny krzemionkowy (FA)	popiół lotny ze spalania osadów ściekowych (ssFA)
	Rodzaj fazy wzmacniającej - rdzeń	płatki PET	płatki PET	płatki PET
Metoda wytwarzania		metoda A	metoda B	metoda B
Zawartość PET w kruszywie [%] (według PN-EN 196-2)		87,3	35,4	65,9
Właściwości	Metoda badania	Wyniki badań		
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	1,4	1,7	1,55
Gęstość ziarn wysuszonych w suszarce ρ_{rd} , [Mg/m ³]		1,2	1,3	1,3
Gęstość ziarn nasyconych i powierzchniowo osuszonych ρ_{ssd} , [Mg/m ³]		1,3	1,6	1,5
Nasiąkliwość WA24, [%]		11,0	15,5	14,0
Gęstość nasypowa, Mg/m ³	PN-EN 1097-3:2000	600	750	700
Wskaźniki płaskości FI [%]	PN-EN 933-3	21	42	39
Pozostałość na sicie - udział frakcji [%]	PN-EN 933-1			
16		0%	0%	0%
8		0%	0%	5,82%
4		15,02%	24,82%	45,14%
2		72,99%	60,59%	41,13%
1		11,15%	12,68%	7,06%
0,5		0,04%	0,33%	0,04%
0,25		0,04%	0,25%	0,04%
0,125		0,12%	0,41%	0,12%
0,063		0,44%	0,45%	0,44%
0		0,20%	0,47%	0,20%

Metoda B pozwoliła na wytwarzanie kruszyw o większym udziale frakcji 4/8 mm w stosunku do metody A. Wizualna ocena tak uzyskanych CLA została również potwierdzona badaniami właściwości geometrycznych tj. PN-EN 933-3 i PN-EN 933-4. W konsekwencji dla metody A zarejestrowano zawartość ziaren nieforemnych wyrażonych wskaźnikiem płaskości według PN-EN 933-3 w ilości 21%, natomiast dla metody B odpowiednio 41% dla CLA_2 i 39% dla CLA_3. Porównanie analizy sitowej kruszyw CLA wytworzonych za pomocą dwóch opisanych metod z płatkami PET wykorzystanymi do stworzenia kruszywa zaprezentowano na rys. 38.



Rysunek 38. Analiza sitowa kruszyw CLA i płatków PET

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań kruszyw można stwierdzić, że metoda A pozwala na adsorpcję znacznie większej frakcji popiołu lotnego w matrycy PET niż metoda B. Ponadto ta sama metoda B adsorbuje termicznie mniejszą ilość popiołu ssFA w CLA_3 (34,1% mas.) niż popiołu FA w CLA_2 (64,6% mas.), co może być zależne od miałkości zastosowanych popiołów.

4.4 Wyniki wstępnych badań aplikacyjnych kruszyw CLA

4.4.1 Etap 1

Zamierzonym, głównym zastosowaniem uzyskanego kruszywa kompozytowego miało być przede wszystkim użycie takiego materiału jako składnika betonu będącego częściowym zamiennikiem kruszywa naturalnego. Wpływ lekkich kruszyw kompozytowych CLA na właściwości kompozytów cementowych zbadano wykorzystując wyjściowo standardowe składy zapraw cementowych zgodne z PN-EN 196-1. Pierwotnie zakres planowanych badań obejmował sprawdzenie właściwości reologicznych mieszanek oraz cechy stwardniałych kompozytowych cementowych dla kompozycji opartych na kruszywach CLA wprowadzonych jak częściowe zamienniki kruszyw standardowych.

Kruszywa naturalne (w tym przypadku piasek normowy 0/2 mm) zastąpiono odpowiednio, objętościowo taką samą ilością CLA lub PET – według kompozycji recepturowych zaprezentowanych w tablicy 5. Wszystkie składniki (cement, piasek, CLA, płatki PET, woda) mieszano w standardowym mieszalniku do zapraw, zgodnie z procedurą mieszania normowych zapraw cementowych opisaną w PN-EN 196-1. W badaniach został wykorzystany cement CEM I 42,5 R (tab. 8).

Tabela 8. Wybrane właściwości cementu CEM I 42,5 R użytego w badaniach

Właściwość	jednostka	Wynik
Początek wiązania	min	159
Koniec wiązania	min	197
Powierzchnia właściwa	cm ² /g	3 560
Wodożądność	%	27,1
Wytrzymałość na ściskanie 2d	MPa	26,5
Wytrzymałość na ściskanie 28d	MPa	54,1
Części nierozpuszczalne	%	0,5
Strata prażenia	%	3,3

Referencyjny MIX0 oznaczał zaprawę kontrolną normową wg. PN-EN 196-1, który przygotowano z dodatkiem plastyfikatora BV (na bazie ligonosulfonianu magnezu) i według proporcji składników zgodnych z tab. 9.

Tabela 9. Skład wyjściowy dla proporcji składników według referencji MIX 0

Składnik	Proporcje wagowe
cement	1
piasek	3
woda	0,5
Isola BV (plastyfikator) – 0,75% masy cementu	

Oznaczenia i składy receptur przygotowanych do badań i zawierających badane zamienniki części piasku przedstawiono w tab.10.

Tabela 10. Skład mieszanek kruszywowych badanych kompozytów cementowych

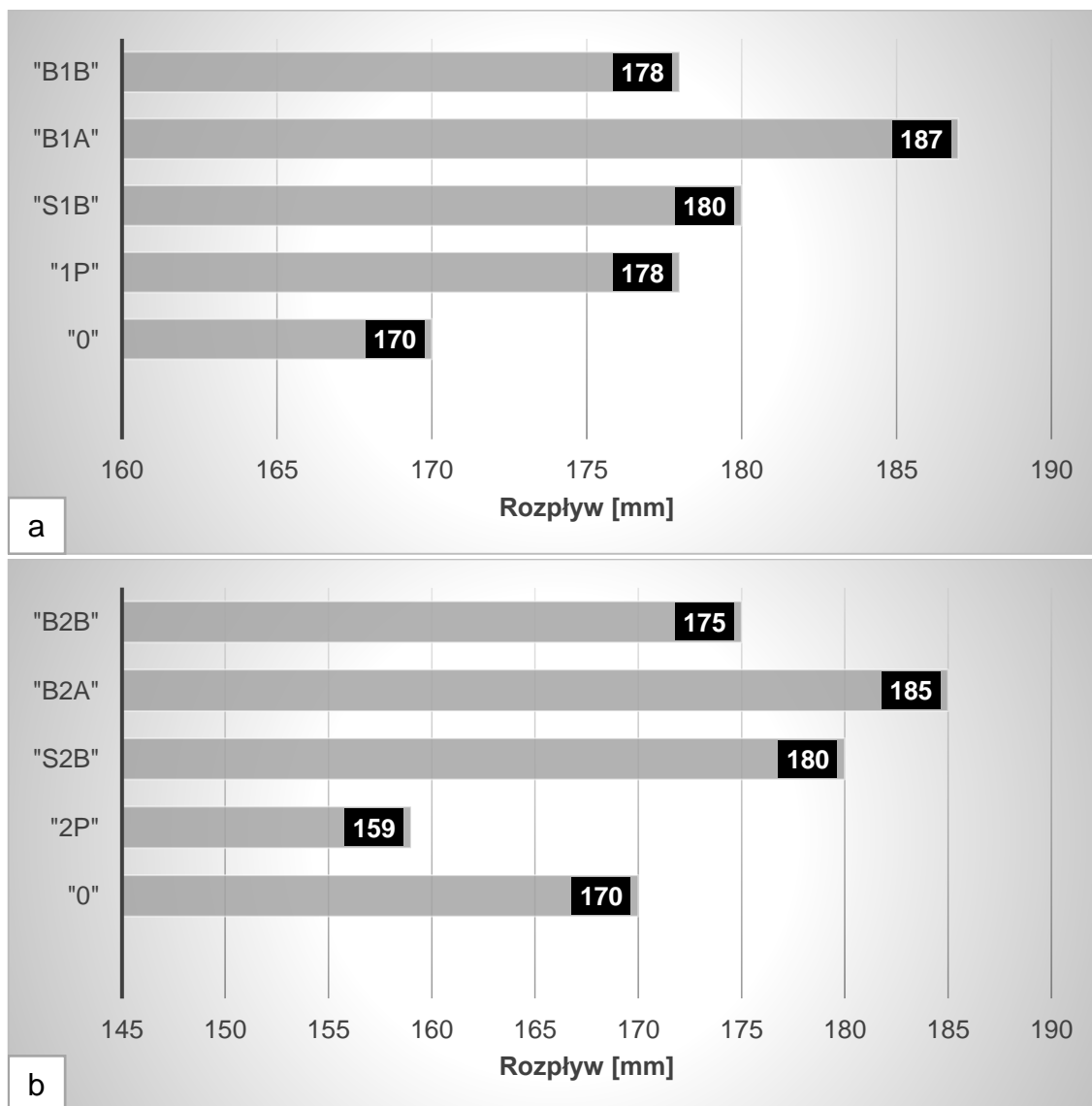
Opis próby	Oznaczenie serii	Udział objętościowy składników w całym szkielecie kruszywowym				
		Piasek 0/2 mm	Płatki PET	CLA_1	CLA_2	CLA_3
0 (referencja)	MIX0	100	-	-	-	-
1P	MIX1	90	10	-	-	-
B1a		90	-	10	-	-
S1b		90	-	-	10	-
B1b		90	-	-	-	10
2P	MIX2	75	25	-	-	-
B2a		75	-	25	-	-
S2b		75	-	-	25	-
B2b		75	-	-	-	25



Rysunek 39. Stolik rozptywy do badania zapraw zgodnie z norma PN-EN 1015-3

Dla wykonanych mieszanek zostały przeprowadzone badania konsystencji przy wykorzystaniu metody normowej według PN-EN 1015-3 *Określenie konsystencji świeżej zaprawy* (za pomocą stolika rozplywu – rys. 39).

Wyniki oznaczeń dla serii MIX1 i MIX2 w referencji do MIX0 zestawiono w formie graficznej na rys. 40a i 40b.



Rysunek 40. Wyniki badań konsystencji (rozplyw) dla – **a**/seria MIX 1, **b**/seria MIX2

W przypadku zamiany części piasku normowego 0/2 mm na płatki PET w serii MIX1 (10% obj.) obserwuje się wzrost konsystencji świeżych zapraw, a dla serii MIX2 (25% obj.) spadek płynności w odniesieniu do zaprawy kontrolnej. Uzyskany efekt nie jest znaczący, choć zauważalny. Zastąpienie płatków PET kruszywami CLA faktycznie dało efekt uplastycznienia zarówno przy zastąpieniu 10% jak i 25% objętościowo piasku.

W przypadku kruszyw kompozytowych CLA konsystencja zwiększyła płynność odpowiednio o 10% i 9% w stosunku do zaprawy kontrolnej. W przypadku CLA_1

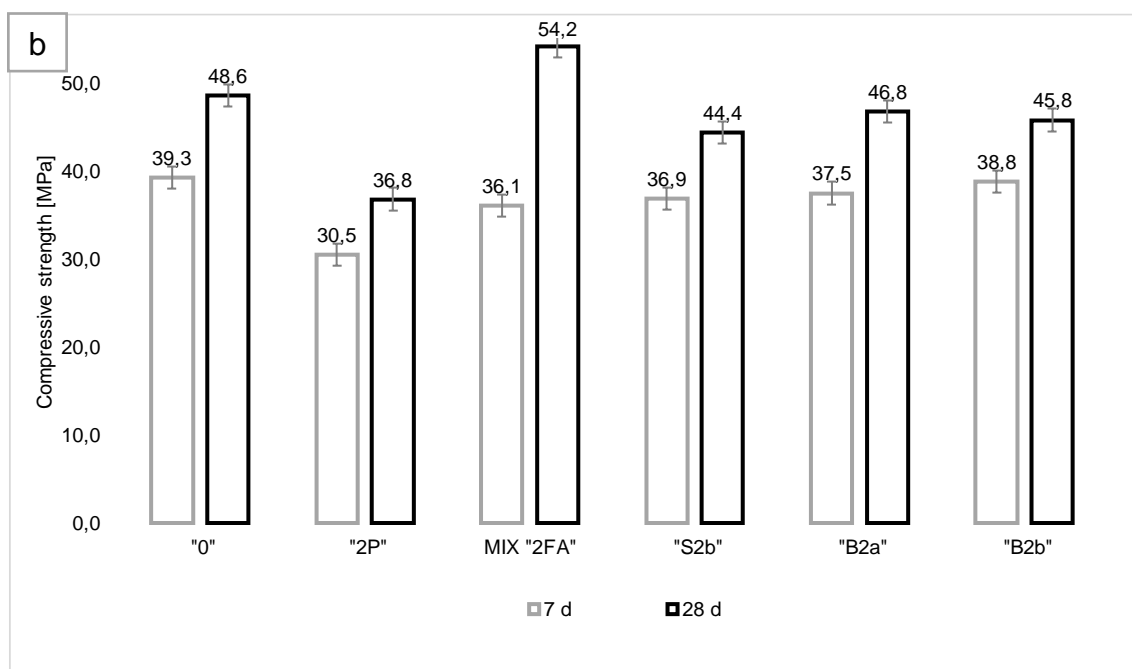
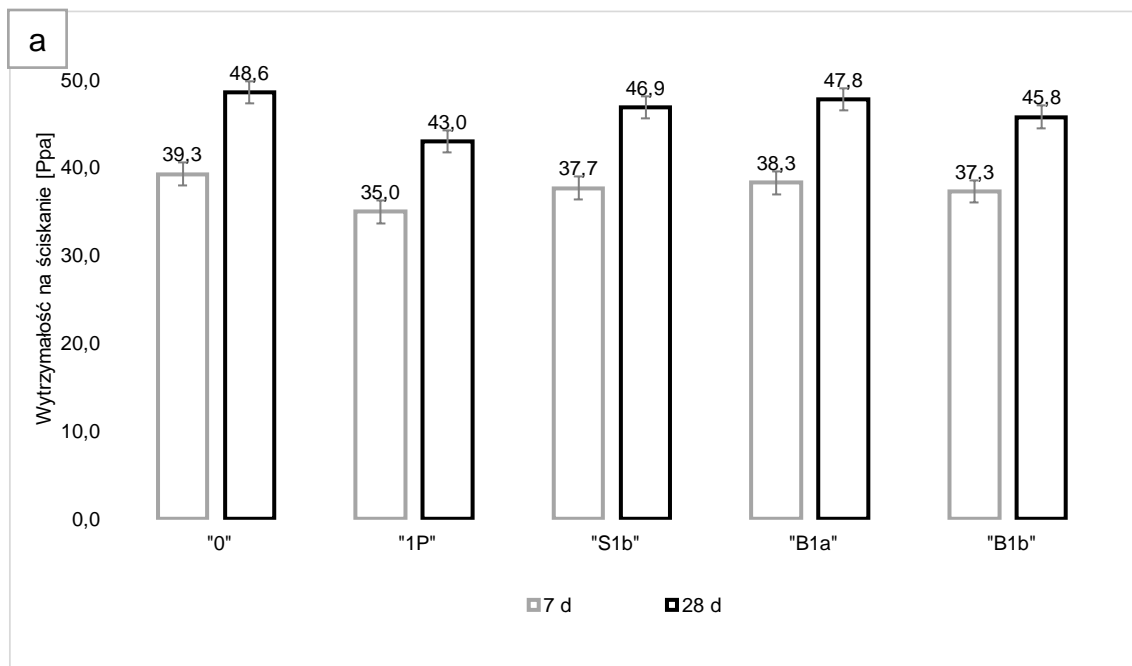
wpływ na to miała większa sferyczność ziaren kruszywa, w związku z czym obserwowano poprawę zwilżalności ziaren w porównaniu z wypadkową i właściwościami fizycznymi CLA_2 i CLA_3. Porównując konsystencję zapraw B1a z B1b oraz B2a z B2b można wnioskować o korzystniejszych właściwościach CLA otrzymanego na bazie tego samego odpadu, ale według metody A. Dzieje się tak pomimo tego, że kruszywo CLA_1 ma mniejszą gęstość cząstek i nasypową niż kruszywo CLA_3. Po wykonaniu badań konsystencji próbki mieszanki zaformowano w formy beleczkowe (40 mm x 40 mm x 160 mm) zagęszczono zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 1015-11. Przez pierwsze 24 godziny próbki przechowywano w formie w komorze wilgotnościowej o ustalonych warunkach dojrzewania temperatura 20°C +/-2°C i wilgotność względna > 95% - rys. 41.

Następnie próbki wyjęto z formy po 24 godzinach i przechowywano w wodzie do dnia badania. Zgodnie z założonym planem badawczym przetestowano podstawowe właściwości stwardniałych kompozytów cementowych takie jak wytrzymałość na zginanie i na ściskanie po 7 i 28 dniach dojrzewania zgodnie z normą badawczą PN-EN 196-1.

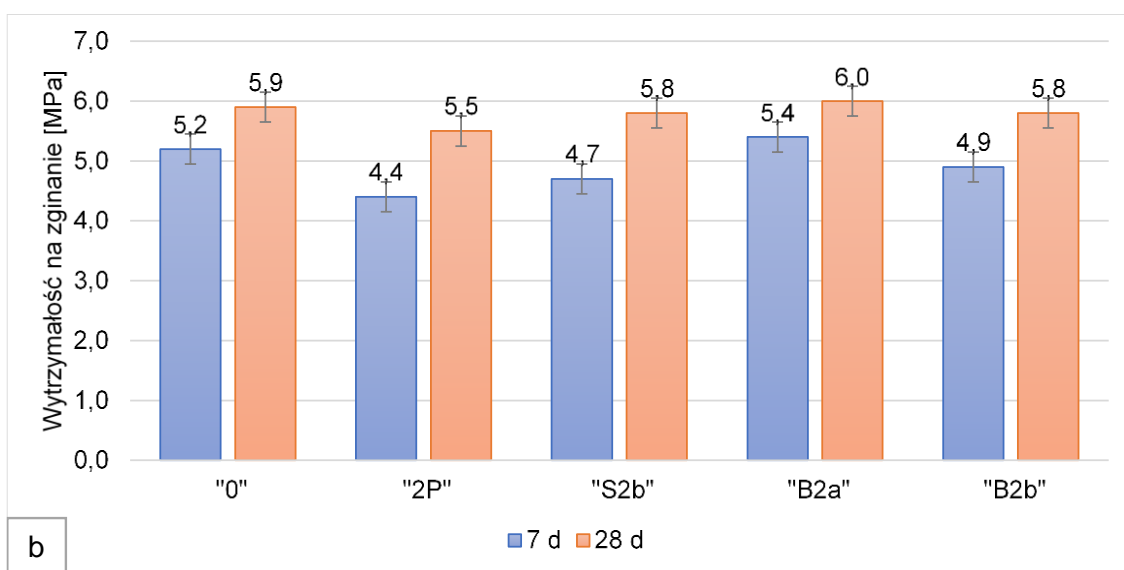
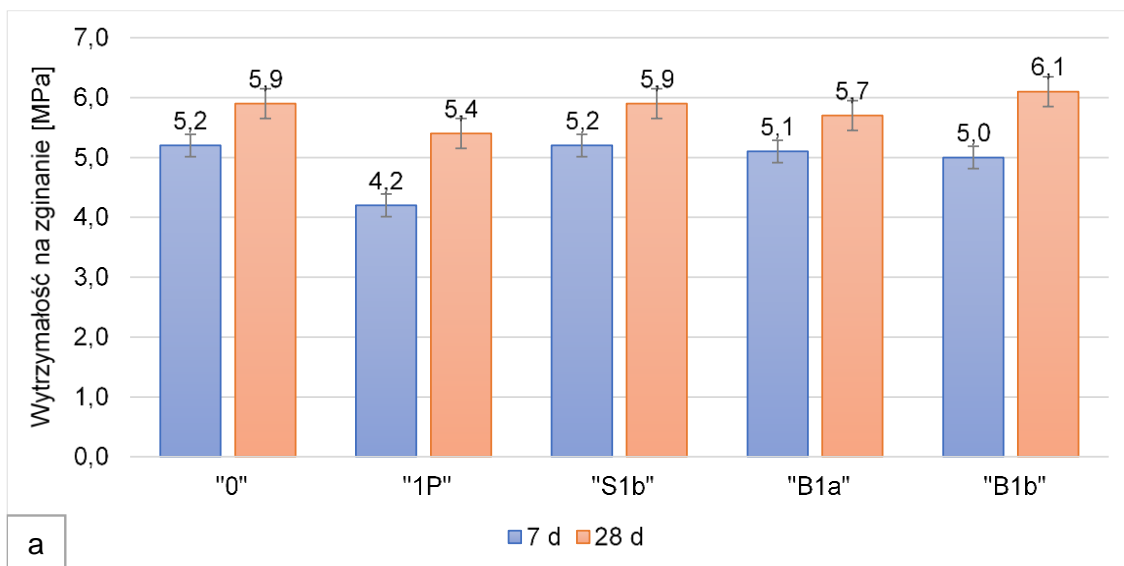


Rysunek 41. Pielęgnacja próbek w komorze klimatycznej

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie wykonanych kompozytów cementowych po wskazanych czasach twardnienia przedstawiono w postaci wykresów na rysunkach 42a i 42b, dla piasku zastąpionego kruszywem kompozytowym CLA lub płatkami PET w ilości odpowiednio 10% i 25%. Z kolei na rysunkach 43a i 43b przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie po 7 i 28 dniach twardnienia.



Rysunek 42. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie dla –
a/seria MIX 1, b/seria MIX2



Rysunek 43. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie dla – **a**/seria MIX 1, **b**/seria MIX2

Zastąpienie części kruszywa naturalnego czystymi płatkami PET prowadzi do obniżenia właściwości wytrzymałościowych zapraw, takich jak wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na zginanie. W przypadku wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach jej obniżenie w stosunku do wartości charakterystycznej dla próbki referencyjnej (MIX0) jest w procentach porównywalne z ilością piasku naturalnego zastąpionego odpadem PET i wynosi odpowiednio 12% i 24% - tab.11. Oznacza to, że odpady PET w postaci rozdrobnionej mają znacznie ograniczoną zdolność do przenoszenia naprężeń ściskających. Wydaje się, że można to łatwo wytłumaczyć istotnie różnym modułem sprężystości części mineralnej zapraw i samego PET.

Tabela 11. Wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie badanych kompozytów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

Seria badawcza	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	
	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
Mix 0	39,3	48,6	5,2	5,9
Mix 1P	35,0 11%↓	43,0 12%↓	4,2 19%↓	5,4 8%↓
Mix S1b	37,7 14%↓	46,9 13%↓	5,2 0%	5,9 0%
Mix B1a	38,3 13%↓	47,8 12%↓	5,1 2%↓	5,7 3%↓
Mix B1b	37,3 5%↓	45,8 6%↓	5,0 4%↓	6,1 3%↑
Mix 2P	30,5 22%↓	36,8 24%↓	4,4 15%↓	5,5 7%↓
Mix S2b	36,9 6%↓	44,4 9%↓	4,7 10%↓	5,8 2%↓
Mix B2a	37,5 5%↓	46,8 4%↓	5,4 4%↑	6,0 2%↑
Mix B2b	38,8 1%↓	45,8 6%↓	4,9 1%↓	5,8 6%↓

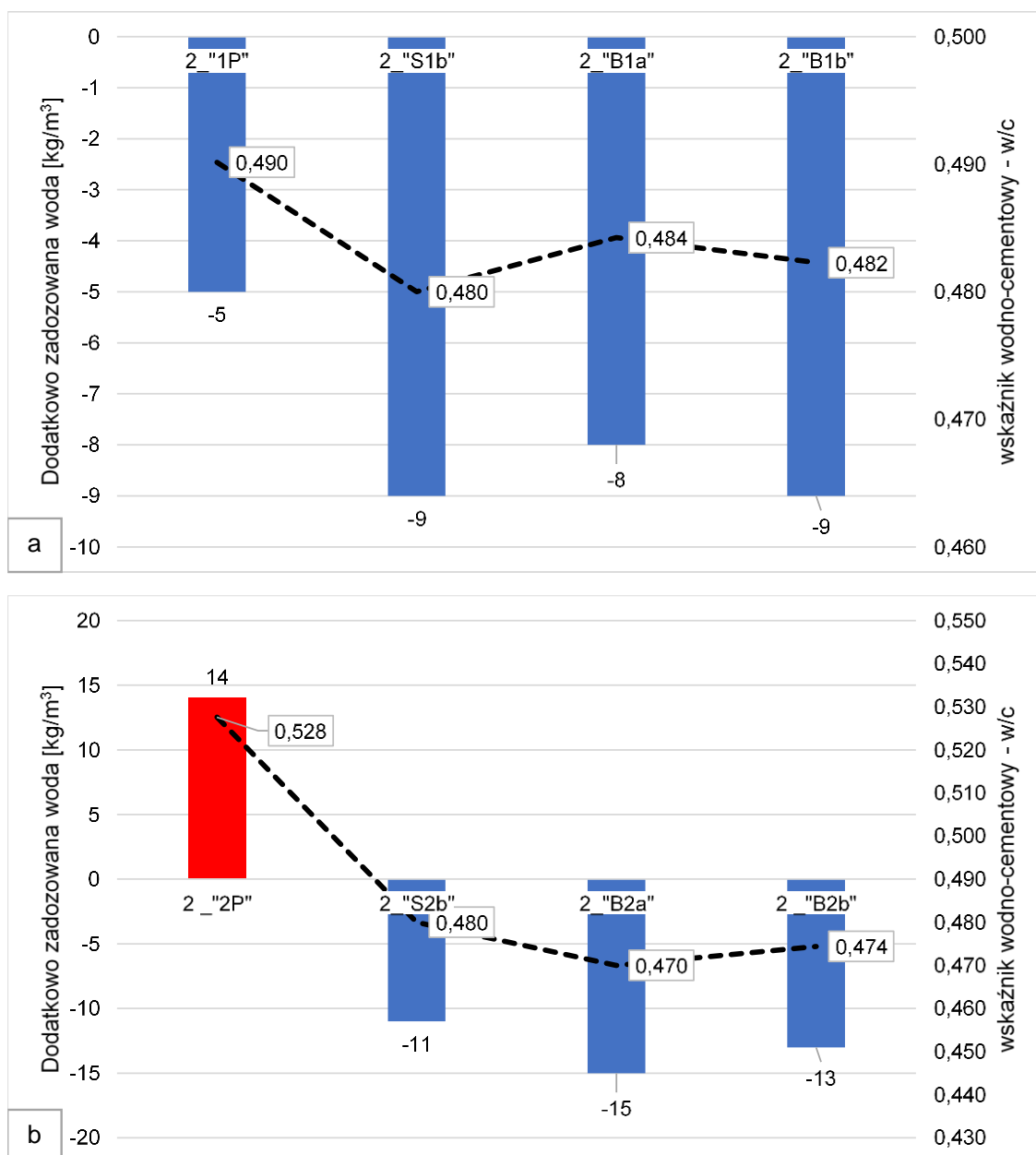
Dla płatków PET zaobserwowano bardziej korzystne wyniki badań wytrzymałości na zginanie w porównaniu do referencji. Mniejszy spadek wytrzymałości na zginanie niż procentowy udział objętościowy odpadów PET w zaprawach można wytłumaczyć charakterem kształtu tego materiału (nieregularne płatki), dzięki czemu pełni on niejako funkcję zbrojenia rozproszonego. Zastosowanie kruszyw CLA, otrzymanych w wyniku termicznej obróbki odpadów PET w obecności mineralnych materiałów odpadowych, spowodowało uzyskanie korzystniejszych właściwości wytrzymałościowych badanych kompozytów niż użycie samych odpadowych płatków PET. Obserwowany spadek wytrzymałości na ściskanie zapraw z kruszywem CLA w porównaniu z zaprawą wzorcową po 7 i 28 dniach twardnienia jest mniejszy niż w przypadku zaprawy PET i wynosi w zależności od rodzaju użytego napełniacza mineralnego i metody wytwarzania odpowiednio od 5% do 14% w przypadku serii MIX1 i od 1% do 9% w przypadku serii MIX2. Oznacza to, że dzięki połączeniu odpadów PET z odpadami mineralnymi kruszywo kompozytowe CLA uzyskało zdolność przenoszenia naprężeń ściskających. Jest to prawdopodobnie wynikiem zmiany modułu sprężystości otrzymanego materiału kompozytowego oraz jego zwiększonej przyczepności do zaczynu cementowego.

Zaobserwowany efekt obniżenia wytrzymałości zapraw zawierających kruszywo CLA jest charakterystyczny dla podobnego wykorzystania wszystkich lekkich kruszyw mineralnych stosowanych w technologii wykonywania zapraw cementowych i betonu. Uzyskane wyniki badań wskazują zatem, że odpady PET po modyfikacji odpadami mineralnymi na drodze syntezy termicznej nabierają właściwości mechanicznych zbliżonych dla niektórych kruszyw lekkich. Ziarna kruszywa CLA mają bardziej regularne kształty niż odpady PET, które są płaskie i wydłużone. Po 28 dniach utwardzania zapraw z ich udziałem nie wykazują spadku wytrzymałości na zginanie w porównaniu z zaprawą wzorcową (MIX0). Efekt ten można wytłumaczyć stosunkowo chropowatą powierzchnią ziaren, zapewniającą dobrą przyczepność zaczynu cementowego oraz doskonałą adhezję FA lub ssFA do PET dzięki obróbce termicznej.

4.4.2 Etap 2

Miarą użyteczności kompozytów cementowych (zapraw czy betonu) świeżych produktów jest ich konsystencja (urabialność), która jest istotna zwłaszcza ze względu na łatwość ich aplikacji w budownictwie. Ze względu na znaczne różnice zidentyfikowane podczas badania konsystencji badanych mieszanek betonowych dla opisanych powyżej składów kompozytów zdecydowano o rozszerzeniu programu badawczego i wykonanie dodatkowego etapu badań z założeniem zachowania stałego parametru konsystencji przy zmiennym wskaźniku wodno-cementowym.

W zaplanowanym etapie porównywano zaprawy z zachowaniem stałego parametru konsystencji określonej według PN-EN 1015-3. Jako odniesienie przyjęto ilość wody w mieszance potrzebną do uzyskania konsystencji uzyskanej na mieszance referencyjnej MIX0 czyli 170 mm z założoną tolerancją +/- 5 mm. Zależność ilości wody niezbędnej do uzyskania kontrolnej konsystencji MIX0 oraz zmieniającą się wartość wskaźnika w/c dla serii 2-MIX 1 i 2-MIX 2 przedstawiono na rys. 44a i 44b. Dzięki przyjęciu kryterium stałej konsystencji w niektórych zaprawach, np.; zawierającej 10% obj. odpadowego PET, można zmniejszyć ilość wody zarobowej o 5 litrów/m³. Jednak zastąpienie 25% objętości piasku tym odpadem wymagało zwiększenia ilości wody, co spowodowało wzrost wskaźnika w/c do 0,53. Zwiększenie płynności zapraw zawierających kruszywo CLA wykonane przy stałym w/c = 0,5 pozwoliło na obniżenia wskaźnika w/c zapraw w etapie 2 niezależnie od ilości użytego kruszywa lekkiego.

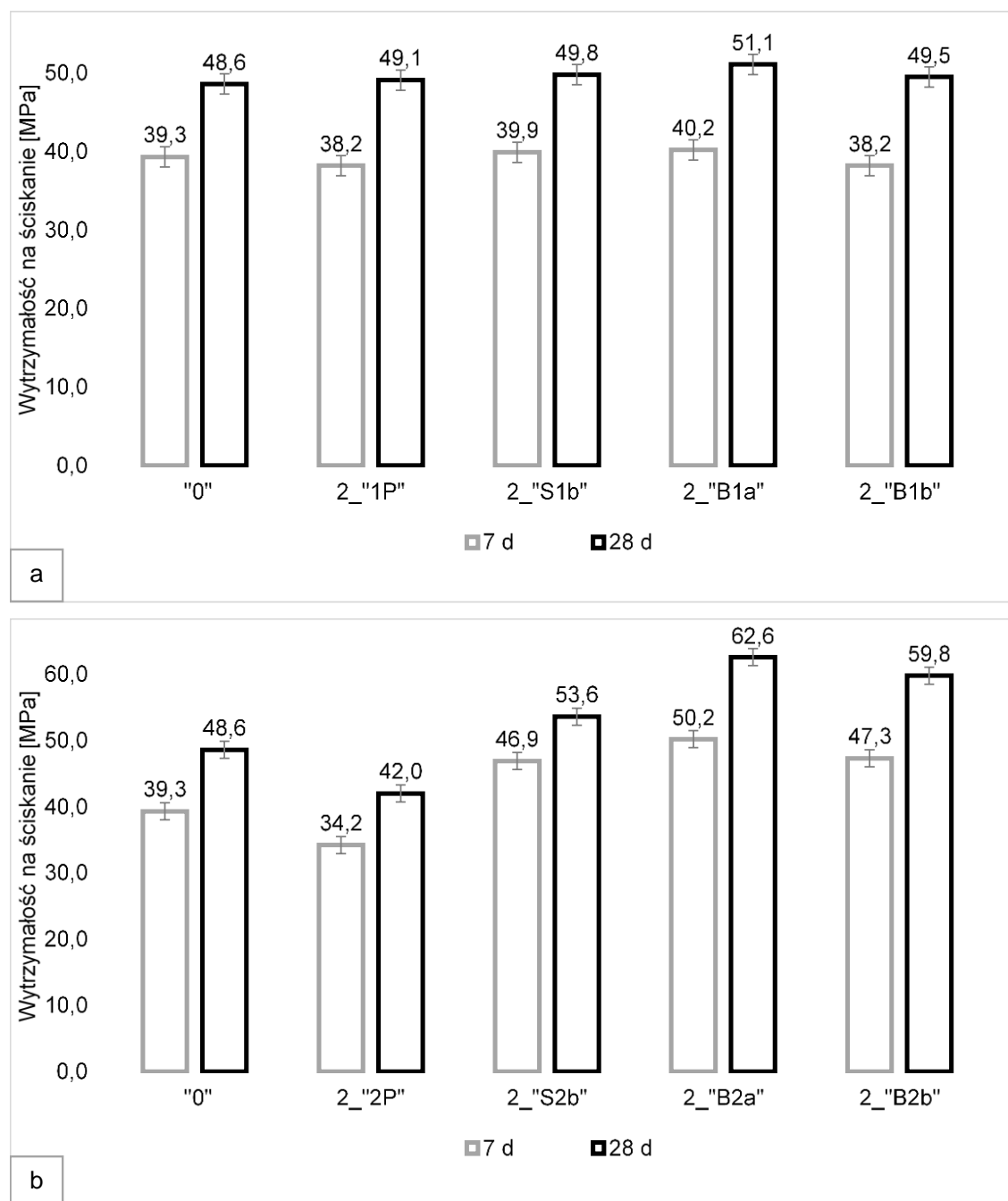


Rysunek 44. Zapotrzebowanie na wodę i wskaźniki w/c dla **a**/seria 2-MIX 1, **b**/seria 2-MIX2

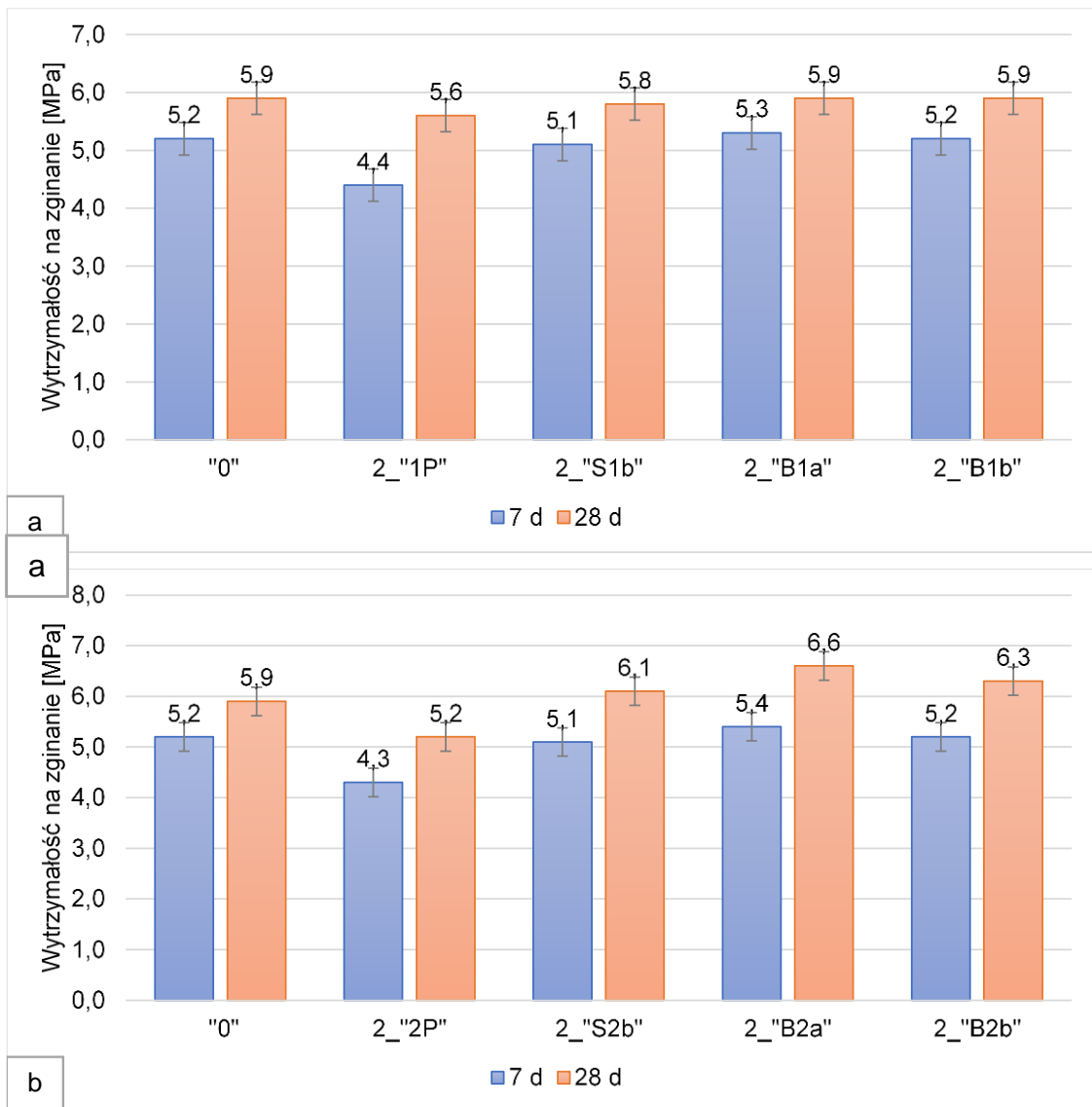
W przypadku serii MIX1 zastosowanie kruszyw kompozytowych CLA obniżono wskaźnik w/c do poziomu 0,48 przy zachowaniu konsystencji referencyjnej. Zbliżony efekt zaobserwowano dla serii MIX2, pomimo zastosowania większej ilości kruszywa CLA zamiast części ilości standardowego piasku. Wyniki uwzględniające wielkość redukcji wody w wyniku przygotowania zapraw o stałej konsystencji nie wykazują zależności ani od rodzaju odpadu mineralnego użytego do przygotowania kruszyw CLA, ani od technologii ich wytwarzania.

Ponadto otrzymane wyniki kompozytów cementowych z użytym kruszywem kompozytowym CLA są zgodne z wnioskami sformułowanymi, ale nie potwierdzonymi dodatkowymi testami przez (Choi i in., 2005).

Wyniki badań wytrzymałościowych zmodyfikowanych kompozytów cementowych w odniesieniu do składu referencyjnego zaprezentowano na rysunkach 45a i 45b – wytrzymałości na ściskanie oraz 46a i 46b – wytrzymałości na zginanie.



Rysunek 45. Wytrzymałości na ściskanie dla **a**/seria 2-MIX 1, **b**/seria 2-MIX2



Rysunek 46. Wytrzymałości na zginanie dla **a**/seria 2-MIX 1, **b**/seria 2-MIX2

Obserwowana zmiana właściwości mechanicznych stwardniałych i zmodyfikowanych kompozytów z serii 2-MIX jest naturalną konsekwencją zoptymalizowanych wskaźników w/c (tab.12). W przypadku płatków PET stanowiących 10% objętości wymiany, uzyskane wyniki są praktycznie porównywalne z zaprawą kontrolną ze względu na zmniejszenie wskaźnika w/c. Niemniej jednak w przypadku 25% obj. częściowej substytucji następuje znaczne obniżenie wytrzymałości na ściskanie związane z większą ilością wody efektywnej koniecznej do uzyskania konsystencji referencyjnej mieszanki. Stosunkowo niewielka zmiana stosunku w/c nie wpłynęła istotnie na wytrzymałość zapraw na zginanie.

Tabela 12. Wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie badanych kompozytów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

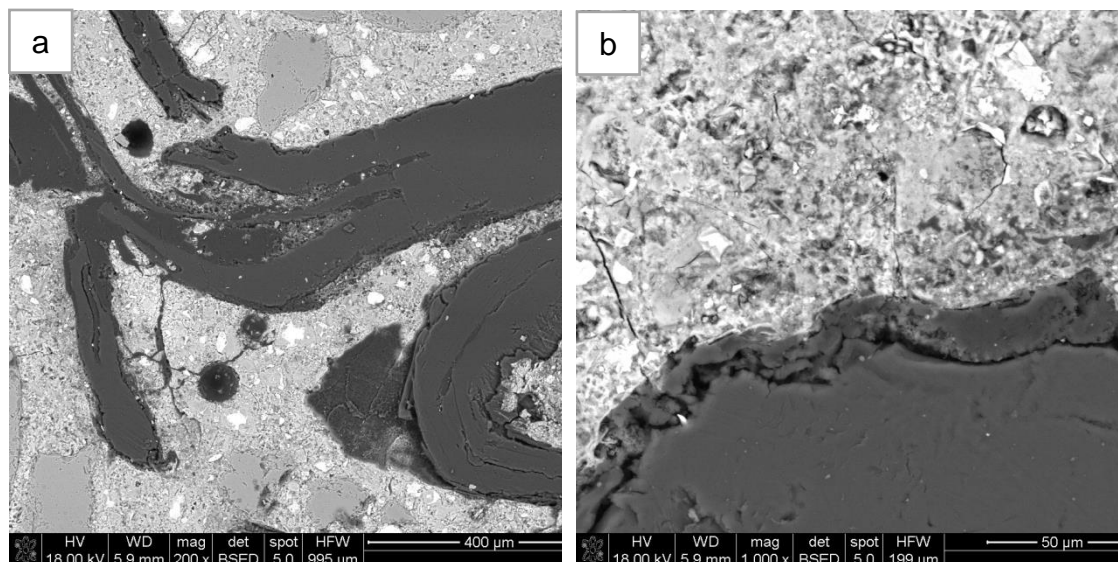
Seria badawcza	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	
	7 dni	28 dni	7 dni	28 dni
Mix 0	39,3	48,6	5,2	5,9
2-Mix 1P	38,2 3%↓	49,1 1%↑	4,4 15%↓	5,6 5%↓
2-Mix S1b	39,9 2%↑	49,8 2%↑	5,1 2%↓	5,8 2%↓
2-Mix B1a	40,2 2%↑	51,1 5%↑	5,3 2%↑	5,9 0%
2-Mix B1b	38,2 3%↓	49,5 2%↑	5,2 0%	5,9 0%
2-Mix 2P	34,2 13%↓	42,0 14%↓	4,3 17%↓	5,2 12%↓
2-Mix S2b	46,9 19%↑	53,6 10%↑	5,1 2%↓	6,1 3%↑
2-Mix B2a	50,2 28%↑	62,6 29%↑	5,4 4%↑	6,6 12%↑
2-Mix B2b	47,3 20%↑	59,8 23%↑	5,2 0%	6,3 7%↑

Zastosowanie kruszyw kompozytowych CLA przy jednoczesnym uzyskaniu założonej konsystencji poprzez zmniejszenie w/c spowodowało znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw w porównaniu z wynikami odpowiednich zapraw o stałym w/c = 0,5. Przy zastąpieniu 10% objętości piasku każdym rodzajem kruszywa CLA uzyskano wytrzymałość porównywalną lub nawet nieco wyższą od wytrzymałości składu wzorcowego w zakresie od 2% do 5%. Znacznie ciekawsze wyniki uzyskano dla zapraw zawierających 25% kruszywa kompozytowego CLA – zamiennika piasku. Przyrost wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania był w ich przypadku wyższy od wytrzymałości zaprawy wzorcowej o 10% do 29%. Większy wzrost wytrzymałości na ściskanie odnotowano przy zastosowaniu kruszywa CLA z wypełniaczem mineralnym z popiołów ssFA, jednak na obecnym etapie nie jest możliwe wyjaśnienie tego zjawiska. Tak znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw może być efektem nie tylko bezpośredniego obniżenia stosunku w/c (zmiana w/c nie jest tak znacząca), ale także zmniejszenia ilości wody w wyniku wchłaniania jego części przez ziarna kruszywa, zatem istotnego obniżenia zawartości wody efektywnej – czyli wody biorącej udział w reakcji hydratacji.

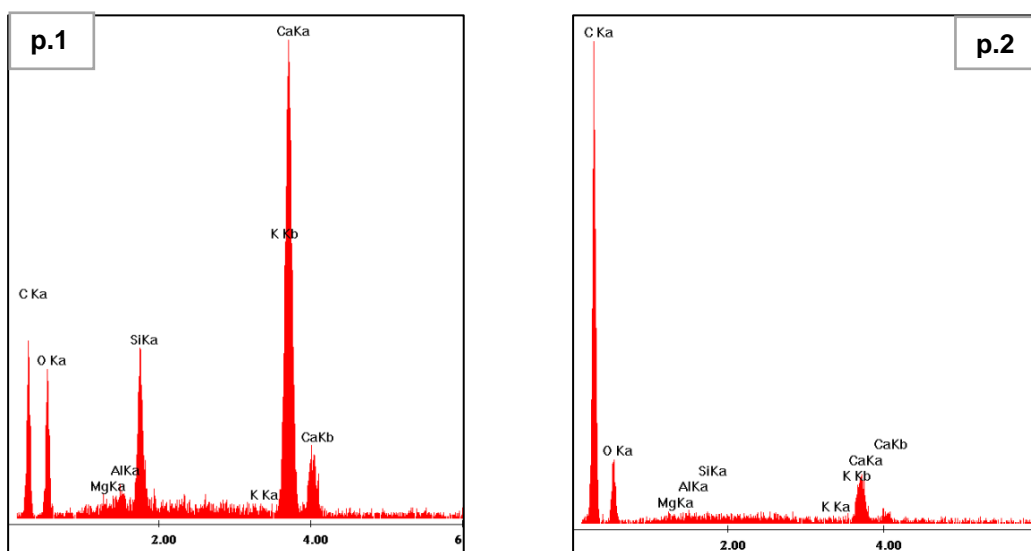
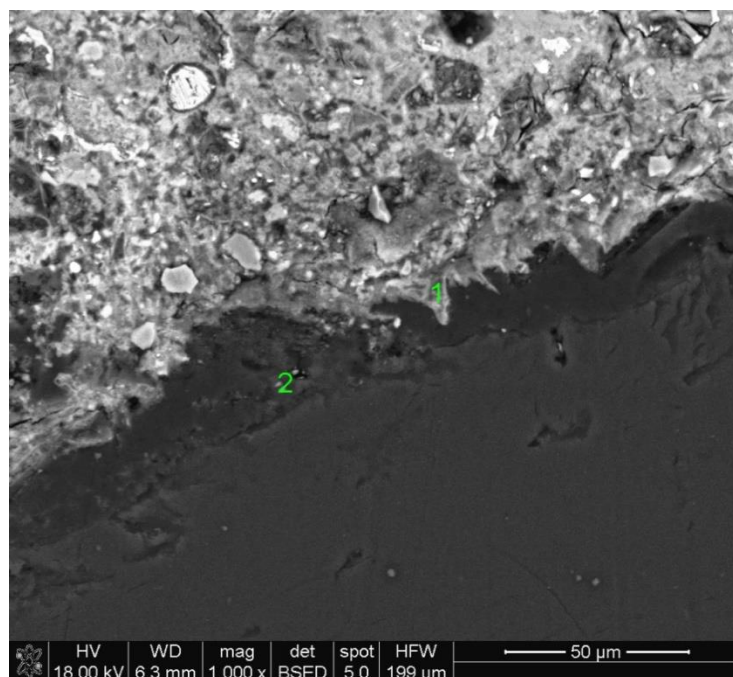
Znacznemu wzrostowi wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających kruszywa CLA nie towarzyszył jednak obserwowalny znaczny wzrost wytrzymałości na zginanie. Jednak zastosowanie kruszywa CLA zapewniło nie mniejszą wytrzymałość na zginanie niż zaprawa referencyjna wykonana na samym piasku.

4.4.3 Analiza mikrostruktury kompozytów cementowych z dodatkiem płatków PET i kruszywa CLA

Wybrane próbki stwardniałych kompozytów cementowych pochodzące z serii MIX2 o stałym wskaźniku wodno-cementowym po 16 miesiącach przechowywania w wodzie poddano badaniom mikrostruktury. Badania przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego NOVA NANO SEM 200 firmy FEI EUROPE COMPANY, współpracującego z analizatorem EDAX EDS na wypolerowanych preparatach. Przedmiotem badań były próbki w których 25% kruszywa naturalnego zastąpiono płatkami PET oraz kruszywami kompozytowymi CLA. Analizę mikrostruktury przeprowadzono w celu obserwacji potencjalnych możliwości istnienia procesów destrukcyjnych w związku z reakcją hydrolizy PET w alkalicznym środowisku zaczynu cementowego wykonanego na cemencie CEM I 42,5 R (Górak i in.2020). Wyniki obserwacji mikrostruktury kompozytu cementowego wykonanego z wykorzystaniem płatków PET (2P) w postaci obrazów SEM również z mikroanalizą EDS w mikroobszarach przedstawiono na rysunkach 47 i 48.



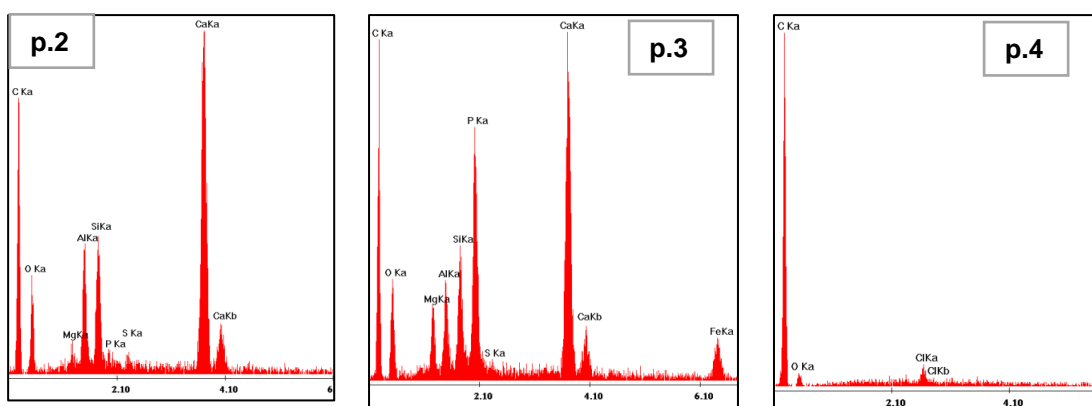
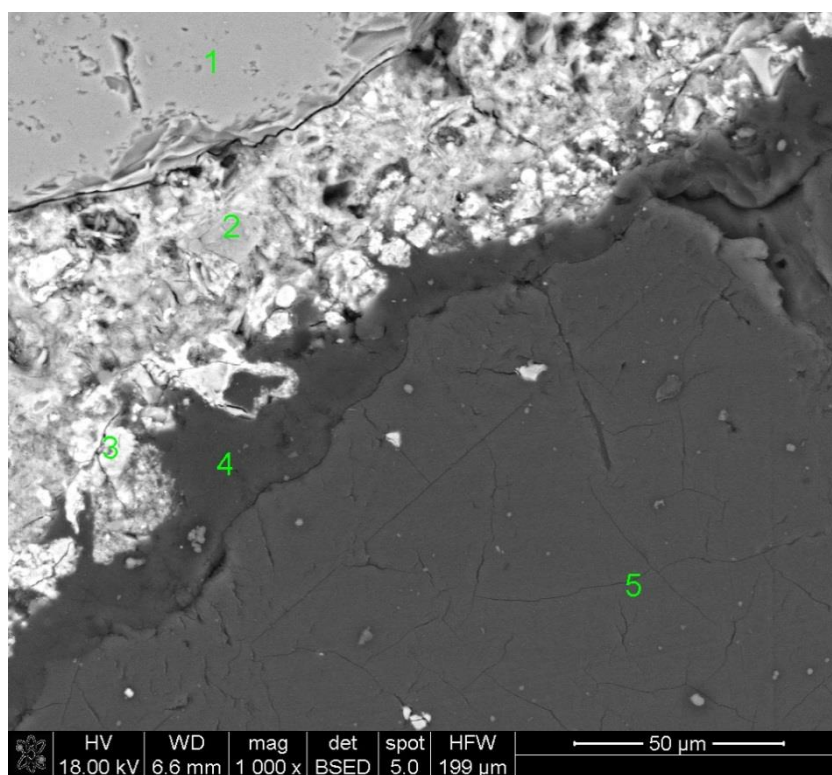
Rysunek 47. Obraz SEM płatków PET w kompozycie 2P (powiększenie: **a)** x200, **b)** x 1000)



Rysunek 48. Obraz SEM/EDS przekroju próbki 2P w miejscu połączenia stwardniałego zaczynu cementowego z płatkim PET (powiększenie x1000)

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły ogólnie znane właściwości PET w środowisku alkalicznym - braku odpowiedniej trwałości, a tym samym nieprzydatności jako składnika zapraw i betonów w formie niezabezpieczonej. Na powierzchni płatka PET stykającej się z stwardniałą zaprawą cementową stwierdzono dodatkową warstwę mającą ograniczony kontakt z materiałem PET. Wygląd spoiny zdaje się dodatkowo wskazywać na brak przyczepności zaprawy do materiału PET. Analiza EDS pośrednio wskazuje, że zmienioną warstwą jest materiał organiczny (dominującym składnikiem chemicznym jest węgiel), a zatem można przyjąć, że produkt powstał w wyniku reakcji politerftalanu etylenu ze środowiskiem alkalicznym zaczynu cementowego.

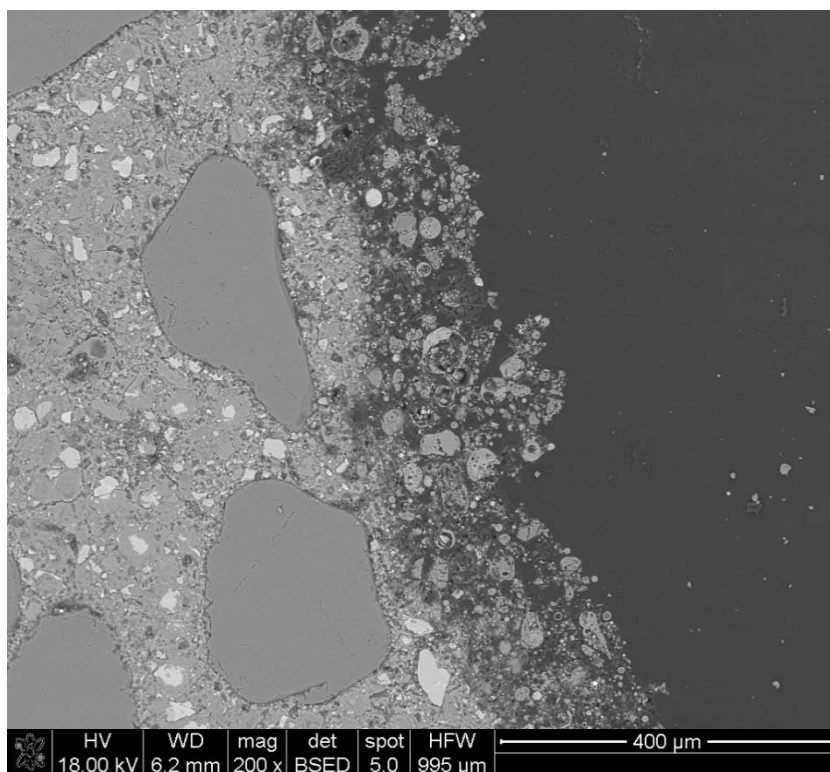
Wyniki obserwacji mikrostruktury kompozytu cementowego wykonanego z wykorzystaniem kompozytowego kruszywa CLA_1 uzyskanego za pomocą metody A (B2a) w postaci obrazów SEM również z mikroanalizą EDS w mikroobszarach przedstawiono na rysunku 49.



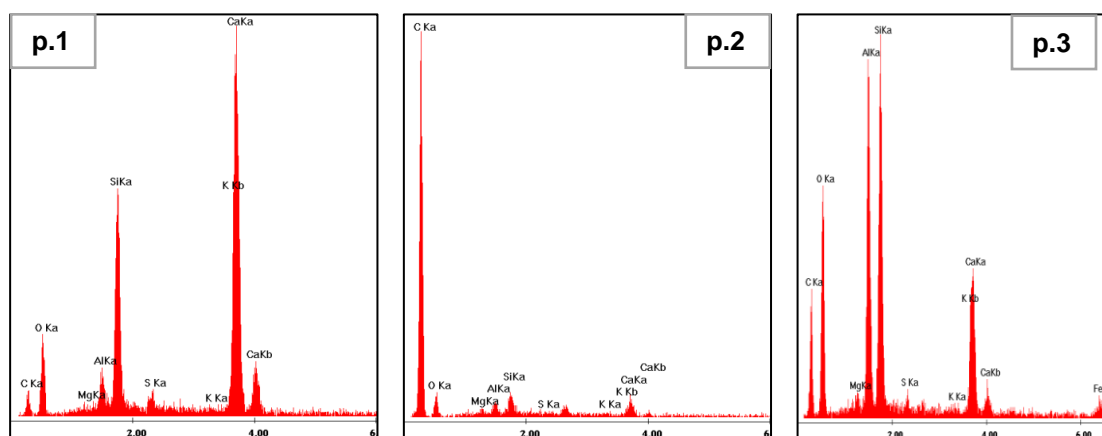
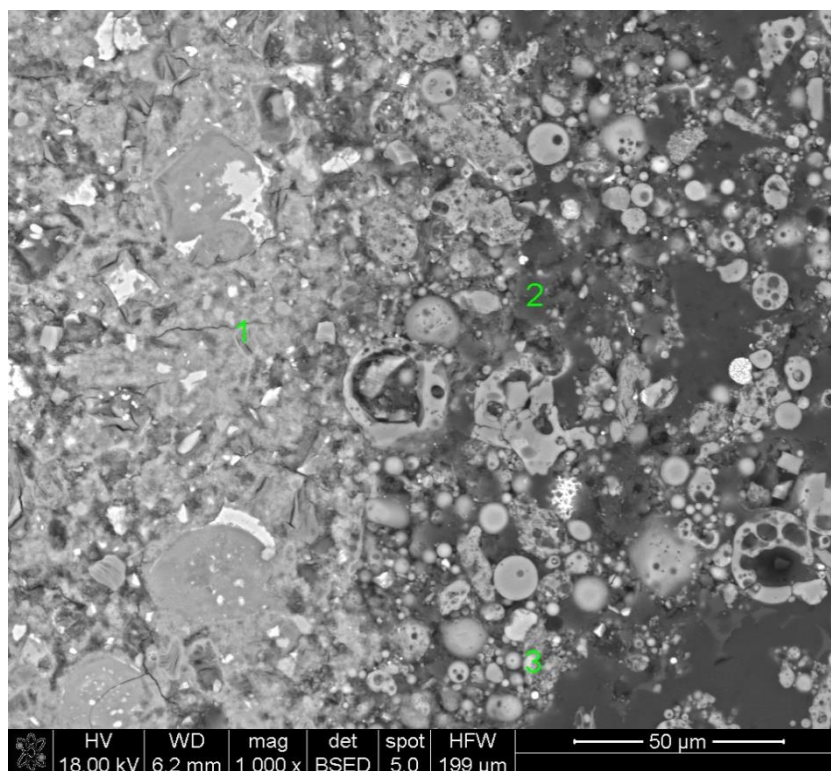
Rysunek 49. Strefy/powierzchnie kontaktu kruszywa CLA_1 z zaprawą cementową w próbce B2a (powiększenie x1000), p.1 – ziarno piasku, p.2 – produkty hydratacji cementu, p.3 – ssFA, p.4 – PET zmienione pod wpływem zaczynu cementowego, p.5 – PET.

Obserwacje SEM składu B2a z kruszywem CLA_1 wykazały, że warstwa kompozytu na powierzchni kruszywa jest stosunkowo cienka, ze względu na to, że według badań tylko 12,7% tego kompozytu to popiół, resztę stanowi przekształcony termicznie płatek politereftalan etylenu. Materiał PET zarówno w warstwie kompozytu, jak i bezpośrednio pod tą warstwą ma zmieniony charakter, oddzielając się od materiału wewnątrz ziarna.

Zaobserwowane zmiany są podobne do obserwowanych w kompozycie 2P, w której materiał PET miał bezpośredni kontakt z zaczynem cementowym. Można zatem stwierdzić, że grubość otoczki mineralnej nie była wystarczająca i nie stanowiła skutecznej bariery między rdzeniem, a środowiskiem zaczynu, czy też zaprawy cementowej. Wyniki obserwacji mikrostruktury kompozytu cementowego wykonanego z wykorzystaniem kompozytowego kruszywa CLA_2 uzyskanego za pomocą metody B (S2b) w postaci obrazów SEM również z mikroanalizą EDS w mikroobszarach przedstawiono na rysunkach 50 i 51.



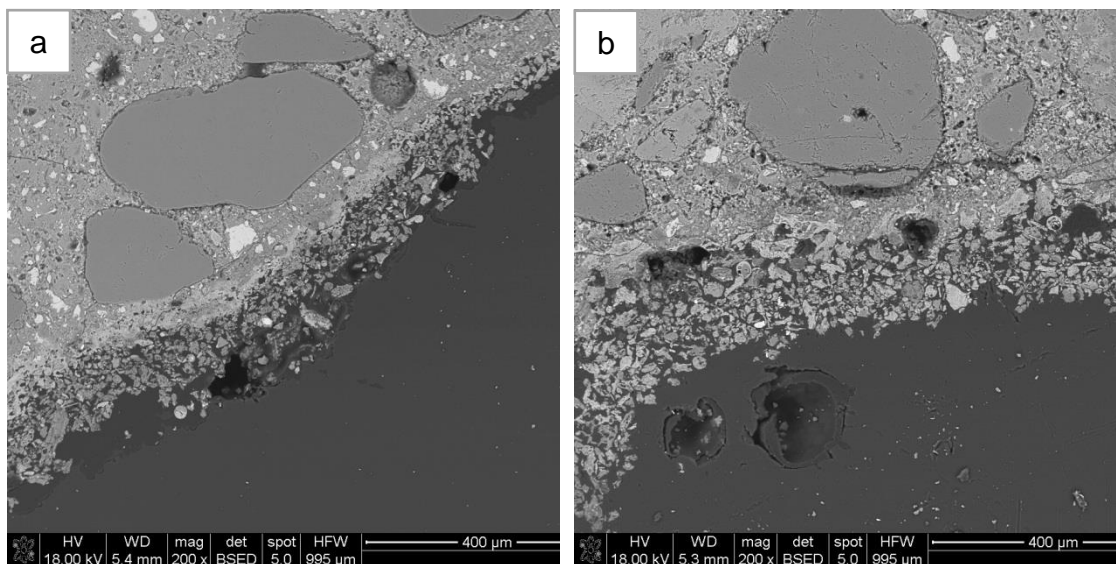
Rysunek 50. Obraz SEM dla kruszywa CLA_2 w kompozycie S2b (powiększenie x200)



Rysunek 51. Obraz strefy kontaktu kruszywa CLA_2 z zaprawą cementową w próbce S2b (powiększenie x 1000), p.1 - produkty hydratacji cementu, p.2 - PET, p.3 - ziarno FA

Ziarna kruszywa CLA_2 charakteryzują się kompozytową otoczką zewnętrzną uzyskaną w wyniku zatopienia ziaren krzemionkowego popiołu lotnego w termoplastycznym polimerze PET. Warstwę można określić jako zwartą i szczelną, a jej wypełnienie ziarnami popiołu lotnego jest znaczne. Obserwacje kruszywa CLA w zaprawie S2b wskazują na brak widocznej granicy między jej warstwą wierzchnią a zaprawą (na rys. 49 zaprawa po lewej stronie obrazu, po prawej - kompozytowa powłoka ziarna kruszywa kompozytowego). Obserwacje nie wykazały niepokojących zmian w materiale PET w obecności środowiska alkalicznego. Brak wyraźnej granicy między powierzchnią CLA_2 a zaprawą może również tłumaczyć korzystne właściwości wytrzymałościowe zapraw zawierających ten rodzaj wypełniacza. Aktywność chemiczna popiołów składników kompozytu zostaje zneutralizowana.

Można przypuszczać, że w wyniku procesów hydratacji cementu i subtelnych reakcji pucolanowych, zewnętrzna warstwa kruszywa ulega dodatkowemu wzmocnieniu i trwalszemu związaniu z osnową. Wyniki obserwacji mikrostruktury kompozytu cementowego wykonanego z wykorzystaniem kompozytowego kruszywa CLA_3 uzyskanego za pomocą metody B (B2b) w postaci obrazów SEM również z mikroanalizą EDS w mikroobszarach przedstawiono na rysunku 52.



Rysunek 52. Obraz strefy kontaktu kruszywa CLA_3 z zaprawą cementową w próbce B2b (powiększenie x 200)

Analiza metodą SEM kruszywa CLA_3 w kompozycie cementowym B2b wskazuje na nieco inną strukturę jego warstwy kompozytowej na powierzchni niż w B2a. Przede wszystkim ma nieco większą grubość niż kruszywo otrzymane metodą A. Połączenie tej warstwy z zaczynem cementowym nie wykazuje wad fizycznych. W zależności od obserwowanego miejsca rdzeń PET w warstwie ziarna kompozytu wykazuje czasami zmieniony charakter – ciemniejszy odcień szarości na obrazach SEM. Zmiany te są mogą być spowodowane wpływem alkaliów na PET. Jest to możliwe, ponieważ popioły ze spalania osadów ściekowych nie mają takich właściwości pucolanowych jak konwencjonalny popiół lotny, co wynika z faktu, że jego składniki nie należą do tych, które reagowałyby z alkaliami. Wydaje się, że wspólne oddziaływanie części kompozytowej ziarna kruszywa z stwardniałym zaczynem cementowym prowadzi do powstania dodatkowej warstwy w strefie bezpośredniego kontaktu z zaczynem cementowym, co widać na rys. 52.

Wyniki badań mikrostrukturalnych kompozytów cementowych z dodatkiem kruszyw CLA po długim okresie przechowywania w warunkach wilgotnych wskazują, że technologia otrzymywania kruszyw CLA ma wpływ na wzrost trwałości otrzymanego kruszywa. Efekt ten jest szczególnie widoczny, gdy do wytworzenia mineralnej otoczki użyty zostanie popiół lotny krzemionkowy, który posiada właściwości pucolanowe.

Na obecnym etapie badań zastosowanie popiołu pochodzącego z procesu spalania osadów ściekowych jako składnika kruszywa CLA nie daje pewności uzyskania oczekiwanej trwałości stwardniałej zaczynu cementowego, niezależnie od technologii wytwarzania tego kruszywa.

Opisany w niniejszym rozdziale eksperyment oraz przedstawiona analiza wyników badań stanowiły bazę do zaplanowania dalszej części prac eksperymentalnych związanych z projektem i budową stanowiska do wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego oraz opracowaniem optymalnej technologii wytwarzania.

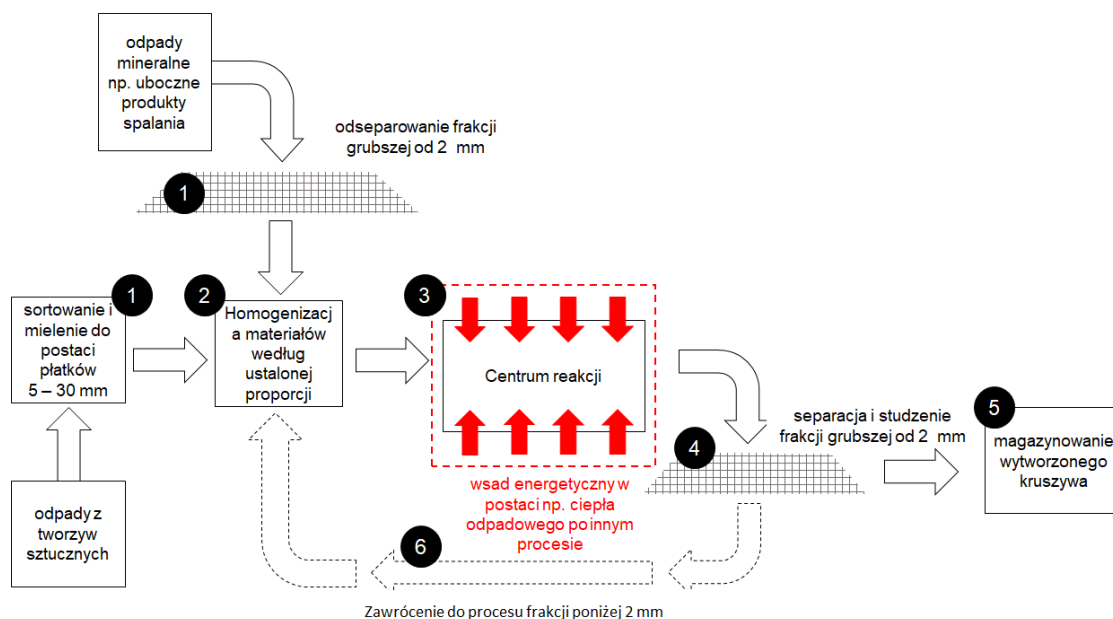
5. Technologia wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego

W ramach kontynuacji prac eksperymentalnych kwalifikowanych jako badania podstawowe opracowano konspekt kontynuacji programu planu badawczego, który został rozpisany według następujących etapów:

- zaprojektowanie procesu wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego,
- wykonanie projektu stanowiska do wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego,
- zbudowanie stanowiska do wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego,
- uruchomienie stanowiska do wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego,
- weryfikacja różnych metod wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego według opracowanego scenariuszu eksperymentu,
- wytworzenie próbek badawczych kruszyw przy wykorzystaniu różnych odpadowych materiałów mineralnych,
- weryfikacja jakościowa wytworzonych lekkich kruszyw kompozytowych na podstawie oznaczeń podstawowych właściwości,
- ocena wpływu warunków wytwarzania i kompozycji surowcowych kruszyw CLA na właściwości użytkowe wykonanych z ich udziałem kompozytów cementowych.

5.1 Projekt procesu

W ramach prac związanych z zaprojektowaniem i wykonaniem stanowiska pilotażowego przeznaczonego do wytworzenie lekkich kruszyw kompozytowych wytwarzanych na bazie odpadowego PET oraz drobnoziarnistych odpadów mineralnych uzyskanych z procesów spalania został opracowany projekt procesu – rys. 53.

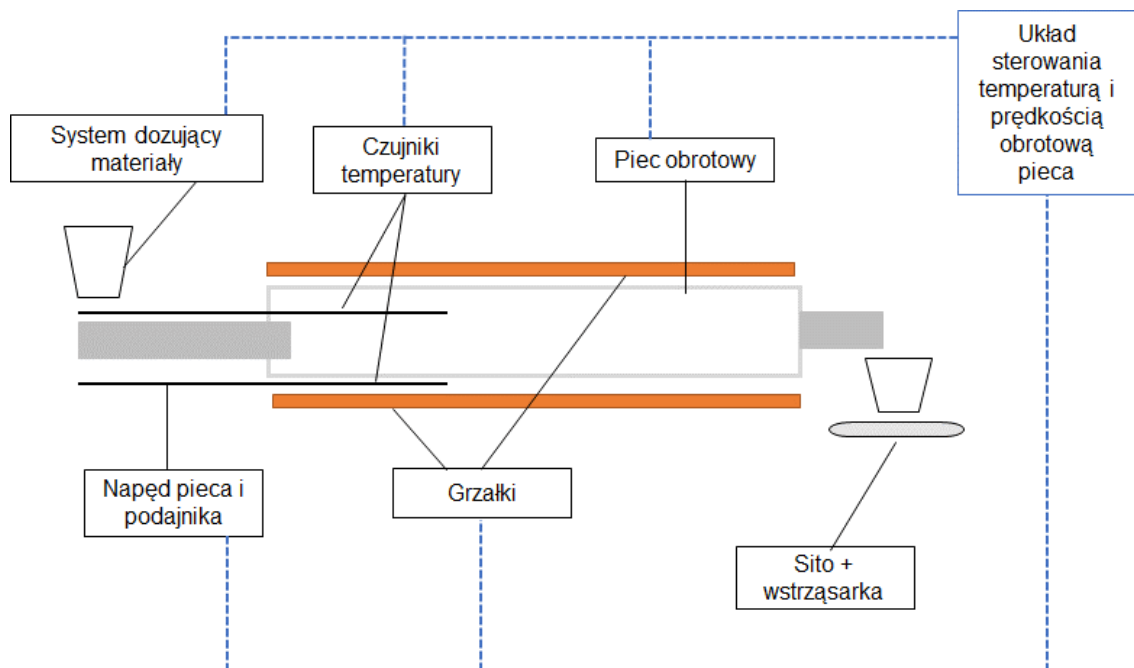


Rysunek 53. Schemat blokowy procesu dla projektowanego sposobu wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego

Składniki kompozytu w formie rozdrobnionej (płatki termoplastycznego polimeru – PET uzyskanego z rozdrobnienia przede wszystkim butelek) oraz mineralny odpad z procesu spalania (popiół lotny lub mieszanka popiołowa-żuzłowa) po odseparowaniu frakcji powyżej 2,0 mm (1) zostają wstępnie wymieszane według ustalonej proporcji (2), a następnie wprowadzone do centrum reakcji (3) do której zostaje dostarczona energia cieplna (z założenia pochodząca z innego procesu – ciepło odpadowe). Po ustalonym czasie obróbki termicznej w centrum reakcji uzyskany zostaje materiał kompozytowy w formie granulek. Materiał na wyjściu zostaje odseparowany (4) na sicie o wymiarze oczka 2,0 mm. Pozostałość na sicie zostaje schłodzona i magazynowana jako produkt finalny procesu (5), a materiał przesiany zostaje zawrócony (6) do miejsca homogenizacji i mieszania z płatkami PET i czystym materiałem mineralnym.

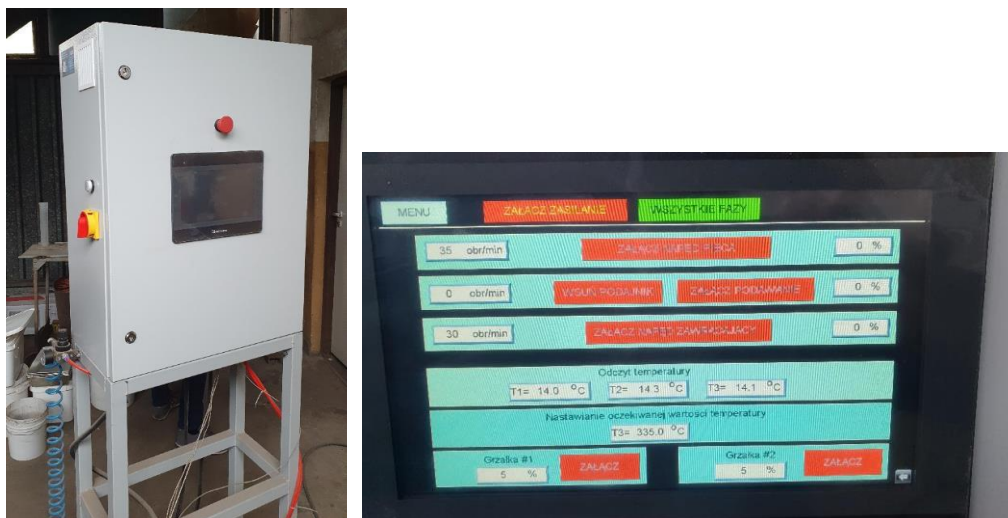
5.2 Projekt, budowa i uruchomienie stanowiska pilotażowego do wytwarzania lekkich kruszyw kompozytowych

Na bazie schematu blokowego niezbędnych procesów zaprojektowano wstępnie stanowisko do wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego – rys. 54.



Rysunek 54. Schemat stanowiska do wytwarzania kruszywa CLA

Wykonano kompletny układ sterowania piecem obrotowym, silnikami, grzałkami oraz przemieszczaniem materiałów do pieca za pomocą układu sterowania wyposażonego w panel operatorski dotykowy. Układ sterowania został wyposażony w sterownik PLC z kartami rozszerzeń co pozwoliło na ingerowanie w program sterujący (rys.55).



Rysunek 55. Widok skrzyni układu sterowania i oraz dotykowego panelu sterowania grzałkami i silnikiem

Jako centrum reakcji zaprojektowano piec obrotowy wykonany ze szkła borowo-krzemowego umocowany na dwóch pierścieniach umiejscowionych na łożyskach zamontowanych w ramie obudowy urządzenia z wbudowaną izolacją termiczną.



Rysunek 56. Widok obrotowego pieca szklanego z fragmentem obudowy oraz grzałkami i czujnikami temperatury

Po uruchomieniu całej instalacji przystąpiono do wyznaczania charakterystyki pracy pieca, wykonano testy i kalibrację termopar oraz wszystkich elementów sterowania.



Rysunek 57. Widok graficznego monitoringu temperatur procesu

5.3 Scenariusz eksperymentu

Weryfikacja różnych metod wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego przeprowadzono według opracowanego scenariuszu eksperymentu opartego na metodzie monoselekcyjnej.

Według założeń tej metody, miał zostać zbadany wpływ zmiany jednego parametru wejściowego na uzyskany rezultat – wielkość wyjściową ocenianą we wstępnej fazie eksperymentu za pomocą analizy makroskopowej oraz podstawowej analizy jakościowej wytworzonych produktów.

Ocenie miały podlegać:

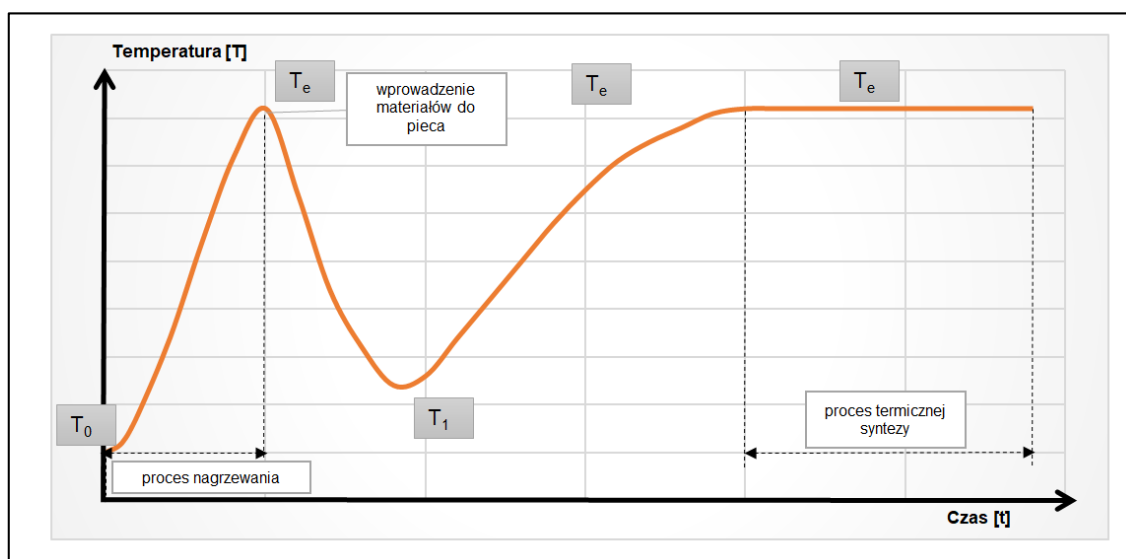
- kształt i rozmiar granulatu,
- budowa ziarna – sposób połączenia polimeru z wypełniaczem mineralnym,
- ilość wytworzonego granulatu,
- pozostałość materiału nieprzetworzonego.

Na podstawie takiej analizy miały zostać wytypowane próbki do podstawowych badań materiału jako kruszywa do betonu. Zaplanowano wykonanie podstawowych badań wytworzonych kruszyw:

- analiza sitową wg PN-EN 933-1,
- gęstość nasypowa wg PN-EN 1097-3,
- gęstość i nasiąkliwość wg PN-EN 1097-6.

Jako stałe w eksperymencie przyjęto; czas trwania eksperymentu – ekspozycji na założoną temperaturę eksperymentu T_e , prędkość obrotową pieca oraz sposób wprowadzania składników wstępnie wymieszanych przed wprowadzeniem do pieca.

Założony przebieg procesu jako funkcję czasu i temperatury przedstawiono na rys. 58.



Rysunek 58. Projektowany przebieg procesu i rozkładu temperaturach

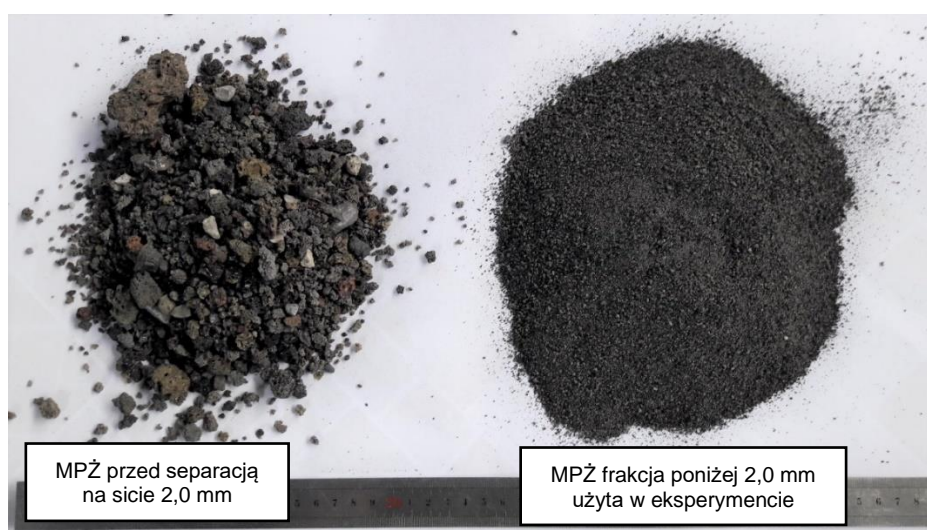
Zmiennymi w planowanym eksperymencie były temperatura eksperymentu T_e w zakresie od T_1 do T_6 oraz proporcja masowa składników (płatki PET/drobnoziarnisty materiał mineralny) w zakresie od P_1 do P_6 .

Plan badawczy w kodowaniu poszczególnych prób w postaci macierzy eksperymentu został zaprezentowany w tab. 13.

Tabela 13. Macierz zaplanowanego eksperymentu

Temperatura eksperymentu T_e	Proporcje składników PET / droбноziarnisty materiał mineralny					
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
	Oznaczenie serii badawczej					
T_1	A1M	B1M	C1M	D1M	E1M	F1M
T_2	A2M	B2M	C2M	D2M	E2M	F2M
T_3	A3M	B3M	C3M	D3M	E3M	F3M
T_4	A4M	B4M	C4M	D4M	E4M	F4M
T_5	A5M	B5M	C5M	D5M	E5M	F5M
T_6	A6M	B6M	C6M	D6M	E6M	F6M

W eksperymencie wykorzystano opisane w rozdziale poprzednim płatki pochodzące z procesu recyklingu opakowań PET oraz mieszankę popiołowo-żużlową powstałą jako mokry odpad denny z procesu spalania węgla kamiennego w elektrowni. Mieszanka popiołowo-żużlowa zgodnie z opisem procesu (rys.52) przed wprowadzeniem do centrum reakcji została przygotowana poprzez wysuszenie i odsianie na sicie frakcji powyżej 2,0 mm. Widok próbki przed po procesie separacji zaprezentowano poniżej (rys.59).



Rysunek 59. Próbkę mieszanki popiołowo-żużlowej przed i po separacji na sicie 2,0 mm

5.4 Analiza wyników i wnioski z przeprowadzonego eksperymentu

5.4.1 Wstępna weryfikacja jakościowa wytworzonych kruszyw kompozytowych na podstawie oceny makroskopowej.

W ramach oceny makroskopowej przeprowadzono analizę powstałych produktów uzyskanych dla masowej proporcji składników od P₁ do P₆ uzyskanych w temperaturach od T₁ do T₆ posiłkując się określeniem procentowej zawartości nieprzetworzonych płatków PET w otrzymanej próbce kruszywa jakie pozostałość na sicie 2,0 mm. Oceną przedstawiono w formie tablic 14-19 oddzielnie dla każdej temperatury eksperymentu.

Tabela 14. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_1$



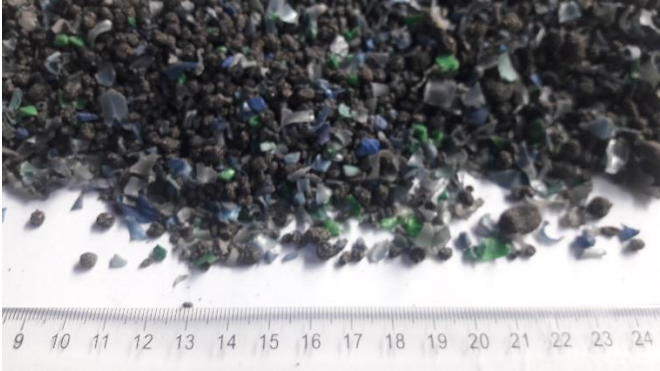

Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
A1M		Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm z pojedynczymi większymi konglomeratami sklejonych składników . Granulat zawiera znaczną ilość nieprzetworzonych płatków PET (> 20%) z widocznymi zniekształcenia powstałymi w wyniku zjawiska termicznego kurczenia materiału.
B1M		Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Granulat zawiera znaczną ilość nieprzetworzonych płatków PET (> 30%) z widocznymi zniekształcenia powstałymi w wyniku zjawiska termicznego kurczenia materiału

Tabela 14 c.d. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_1$

Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
C1M	 <p>A photograph showing a pile of dark, irregular granules with some blue and green fragments. A ruler is placed below the granules for scale, showing markings from 9 to 24 mm.</p>	<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Granulat zawiera znaczną ilość nieprzetworzonych płatków PET (> 30%) z widocznymi zniekształceniami powstałymi w wyniku zjawiska termicznego kurczenia materiału</p>
D1M	 <p>A photograph showing a pile of dark, irregular granules with some blue and green fragments. A ruler is placed below the granules for scale, showing markings from 8 to 15 mm.</p>	<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Granulat zawiera znaczną ilość nieprzetworzonych płatków PET (> 40%) z widocznymi zniekształceniami powstałymi w wyniku zjawiska termicznego kurczenia materiału</p>

W otrzymanym kruszywie wytworzonym w temperaturze T_1 występują ziarna owalne, płaskie oraz ziarna kuliste. Nie zaobserwowano, że zmiana proporcji składników (PET/MPŻ) wpływa na kształt powstałych ziaren.



Rysunek 60. Przykładowy przekrój ziarna kruszywa wytworzonego w $T_e = T_1$ – seria B1M







Rysunek 61. Widok ziarna z mikroskopu optycznego (powiększenie x100) – seria B1M

W każdym przypadku ziarno charakteryzowało się budową warstwową, gdzie rdzeń stanowił materiał termiczny, częściowo przekształconego płątka PET (rys. 60), a otoczką mineralną stanowi warstwa połączonego do rdzenia napełniacza mineralnego. W przełomie ziarna widać wyraźnie zaznaczoną warstwę stykową połączenia PET i kulistych ziaren popiołu (rys. 61). Ilość niepołączonych w jednolity agregat płatków PET świadczy o niedostatecznie wysokiej temperaturze reakcji lub zbyt krótkim czasie ekspozycji na temperaturę T_e . Obserwując zwiększającą się ilość nieprzereagowanych ziaren (płatków) PET z ponad 20% do ponad 40% wraz ze wzrostem ich ilości w proporcji masowej do materiału mpż eksperyment został zakończony dla założonej proporcji składników P_4 .

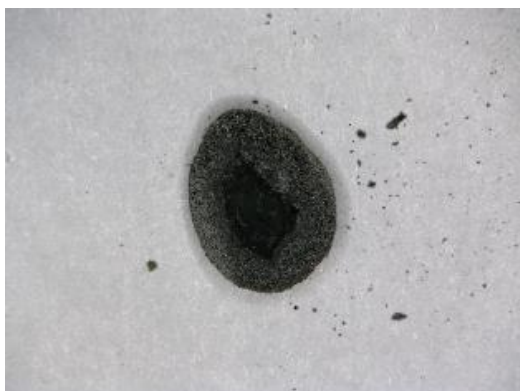
Tabela 15. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_2$

Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
A2M		Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Granulat zawiera ilość nieprzetworzonych płatków PET w ilości powyżej 10% z widocznymi zniekształcenia płatków powstałymi w wyniku zjawiska termicznego kurczenia materiału.
B2M		Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm w znikomej części > 8 Granulat zawiera ilość nieprzetworzonych płatków PET w ilości powyżej 5% z widocznymi zniekształcenia płatków powstałymi w wyniku zjawiska termicznego kurczenia materiału.

Tabela 15 c.d. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_2$

Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
C2M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 22 mm. Granulat zawiera niewielką ilość nieprzetworzonych płatków PET w ilości poniżej 2%. Widoczne duże aglomeraty kruszywa.</p>
D2M		<p>Otrzymano kruszywo o granulacji do 32 mm z przeważającymi frakcjami ze znaczną ilości frakcji 22- 32 mm. Zwiększenie ilości PET w spowodowało powstanie dużych konglomeratów które w wyniku stopienia polimera połączyły znaczne ilości wypełniacza mineralnego</p>
E2M		<p>Otrzymano duże spieczone konglomeraty powstałe w wyniku połączenia skupisk roztopionego PET i połączonych z materiałem mineralnym. Duża ilość spieków zobrazowana na fotografii.</p>
F2M		<p>Otrzymano duże spieczone konglomeraty powstałe w wyniku połączenia skupisk roztopionego PET i połączonych z materiałem mineralnym. Duża ilość spieków zobrazowana na fotografii powstała w wyniku przyklejenia się zgrupowanych płatków PET do ścianki pieca.</p>

W otrzymanym kruszywie wytworzonym w temperaturze $T_e=T_2$ dla proporcji masowej składników P_1, P_2 i P_3 występują w przeważającej ilości ziarna kuliste z tym, że dla P_1 i P_2 o wielkości do 8 mm, a dla P_3 do 22 mm. Natomiast dla proporcji składników P_4 kształt ziaren staje się wydłużony i owalny, a większość wytworzonej próbki to frakcja między 22 mm a 32 mm. Zwiększanie zawartości PET (P_5, P_6) w stosunku do zawartości mineralnego napełniacza powodowało zjawisko zaklejania pieca, tworzenia dużych, nieregularnych konglomeratów. W wytworzonym materiale (dla przypadku P_2) część ziaren kruszywa ma budowę warstwową z zaznaczonym rdzeniem PET jak w serii dla $T_e=T_1$, natomiast zidentyfikowano również część ziaren, gdzie nastąpiła degradacja termiczna PET pod wpływem temperatury pozostawiając pustkę powietrzną w środku ziarna kruszywa (rys. 62).







Rysunek 62. Przykładowy przekrój ziarna kruszywa wytworzonego w $T_e=T_2$ – seria B2M

W przełomie ziarna widać wyraźną pustkę powietrzną i wyraźne pozostałości PET na brzegu pustki (rys. 63).



Rysunek 63. Widok przekroju ziarna z mikroskopu optycznego (powiększenie x100) – seria B2M

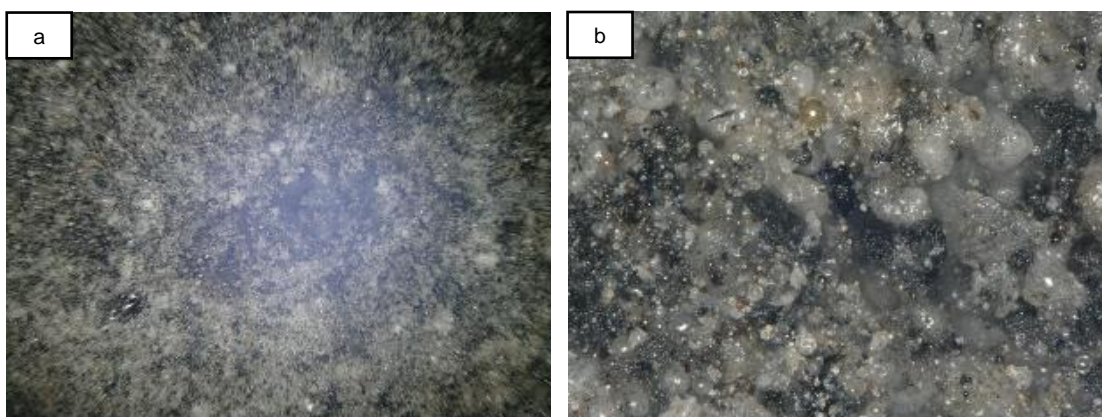
Tabela 16. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_3$

Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
A3M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET</p>
B3M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 16 mm. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET</p>
C3M		<p>Otrzymano kruszywo o granulacji do 16 mm z przeważającymi frakcjami ze znaczną ilości frakcji 8-16 mm. Zwiększenie ilości PET w spowodowało powstanie dużych konglomeratów które w wyniku stopienia polimera połączyły znaczne ilości wypełniacza mineralnego</p>
D3M		<p>Otrzymano duże spieczone konglomeraty powstałe w wyniku połączenia skupisk roztopionego PET i połączonych z materiałem mineralnym. Duża ilość spieków zobrazowana na fotografii.</p>

W otrzymanym kruszywie wytworzonym w temperaturze $T_e=T_3$ dla proporcji masowej składników P_1, P_2 i P_3 występują w przeważającej ilości ziarna kuliste z tym, że dla P_1 i P_2 o wielkości do 8 mm, a dla P_3 do 16 mm. Zwiększanie zawartości PET powyżej proporcji P_4 w stosunku do zawartości mineralnego napełniacza powodowało zjawisko zaklejania pieca, tworzenia dużych, nieregularnych konglomeratów, dlatego nie zdecydowano się na kontynuację eksperymentu przy proporcjach materiałów wsadowych P_5 i P_6 . W wytworzonym materiale (dla przypadku P_1, P_2) dla większości ziaren kruszywa zidentyfikowano budowę bez zaznaczonego rdzenia polimerowego, a także bez wyraźnej pustki powietrznej pozostałej po wyparowaniu/zdegradowaniu polimerowego rdzenia. Ziarna mają porowatą strukturę z wyraźnym zaznaczeniem porowatości (rys. 64) oraz pozostałości termoplastycznego materiału na styku z ziarnami popiołu i żużla (rys. 65).




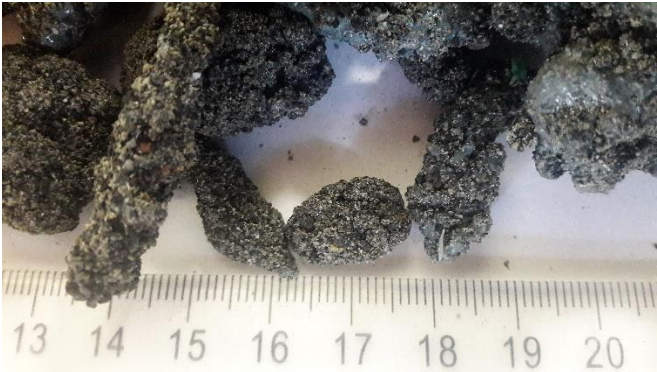


Rysunek 64. Przykładowy przekrój ziarna kruszywa wytworzonego w $T_e=T_3$ - seria B3M



Rysunek 65. Widok przekroju ziarna z mikroskopu optycznego a/powiększenie x100 b/ powiększenie x500 - seria B3M

Tabela 17. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_4$





Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
A4M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET. Tekstura ziarna odznacza się większą ilością grubszych ziaren mpż i bardziej rozwinięta</p>
B4M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET. Tekstura ziarna odznacza się większą ilością grubszych ziaren mpż i bardziej rozwinięta</p>
C4M		<p>Otrzymano kruszywo o granulacji do 22 mm z przeważającymi frakcjami ze znaczną ilości frakcji 16-32 mm Zwiększenie ilości PET w spowodowało powstanie dużych konglomeratów które w wyniku stopienia polimera połączyły znaczne ilości wypełniacza mineralnego</p>
D4M		<p>Otrzymano duże spieczone konglomeraty powstałe w wyniku połączenia skupisk roztopionego PET i połączonych z materiałem mineralnym. Duża ilość spieków zobrazowana na fotografii.</p>

W otrzymanym kruszywie wytworzonym w temperaturze $T_e=T_4$ dla proporcji masowej składników P_1, P_2 i P_3 występują w przeważającej ilości ziarna kuliste z tym, że dla P_1 i P_2 o wielkości do 8 mm, a dla P_3 do 32 mm. Zwiększanie zawartości PET powyżej proporcji P_4 w stosunku do zawartości mineralnego napełniacza powodowało zjawisko zaklejania pieca, tworzenia dużych, nieregularnych konglomeratów, dlatego nie zdecydowano się na kontynuację eksperymentu przy proporcjach materiałów wsadowych P_5 i P_6 . W wytworzonym kruszywie dla całości próby większości ziaren zidentyfikowano budowę bez zaznaczonego rdzenia polimerowego, a także bez wyraźnej pustki powietrznej pozostałej po wyparowaniu/zdegradowaniu polimerowego rdzenia. Przy mikroskopowej obserwacji tekstury ziarna zaobserwowano rozwiniętą powierzchnię bogatą w zespolone ziarna popiołu z ziarnami żużla. Ziarna mają porowatą strukturę z wyraźnym zaznaczeniem mikro-pustek powietrznych (rys. 66).



Rysunek 66. Widok przekroju ziarna z mikroskopu optycznego x40 - seria B4M

Tabela 18. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_5$

Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
A5M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET. Widoczne wyraźne przebarwienia niektórych ziaren</p>
B5M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 8 mm z nieznaczną ilością ziaren do 22. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET. Widoczne wyraźne przebarwienia niektórych ziaren oraz niepożądane konglomeraty.</p>
C5M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji powyżej 8 mm z dużą ilością ziaren frakcji 16-32. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET. Widoczne niepożądane konglomeraty o charakterze spieków.</p>
D5M		<p>Otrzymano duże spieczone konglomeraty powstałe w wyniku połączenia skupisk roztopionego PET i połączonych z materiałem mineralnym. Duża ilość spieków zobrazowana na fotografii.</p>

W przypadku serii badawczej dla $T_e=T_5$ zaobserwowano już pewną niestabilność procesu wytwarzania kruszywa w aspekcie powtarzalności i jakości uzyskanego granulatu. Dla wytworzonego kruszywa w serii P₁ i P₂ pomimo zachowania kulistego kształtu oraz jednorodnego uziarnienia, zaobserwowano powstanie przebarwień związanych prawdopodobnie ze zbyt wysoką temperaturą reakcji, w której następowała gwałtowna degradacja termiczna PET oraz początek reakcji spalania niektórych ziaren mieszanki popiołowo-żużlowej (części węgla). Dla pozostałych serii P₃ i P₄ potwierdziły się obserwacje analogiczne do poprzednich wcześniejszych faz eksperymentu w niższych temperaturach. Zwiększenie udziału PET w mieszance surowcowej spowodowało powstawanie dużych nieregularnych konglomeratów oraz niekontrolowanych spieków.

Tabela 19. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_6$





Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
A6M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 16 mm. Brak widocznych oznak powstałych spieków lub niepołączonych płatków PET. Widoczne wyraźne przebarwienia niektórych ziaren</p>
B6M		<p>Otrzymano kruszywo o przeważającej granulacji do 16 mm z nieznaczną ilością ziaren do 22. Widoczne wyraźne przebarwienia niektórych ziaren oraz niepożądane konglomeraty.</p>

Tabela 19 c.d. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_6$

Seria	Widok próbki kruszywa uzyskanej z procesu	Ocena makroskopowa
C6M		<p>Otrzymano duże spieczone konglomeraty powstałe w wyniku połączenia skupisk roztopionego PET i połączonych z materiałem mineralnym. Duża ilość spieków zobrazowana na fotografii.</p>
D6M		<p>Otrzymano duże spieczone konglomeraty powstałe w wyniku połączenia skupisk roztopionego PET i połączonych z materiałem mineralnym. Duża ilość spieków zobrazowana na fotografii.</p>

W przypadku serii badawczej dla $T_e = T_6$ wyniki eksperymentu potwierdziły, że wraz ze wzrostem temperatury w procesie pogłębia się niestabilności w jakości wytwarzanego kruszywa. Dla wytworzonego kruszywa w serii P₁ i P₂ zaobserwowano również powstanie przebarwień i dodatkowo znaczną ilość frakcji drobnej poniżej 2 mm świadczącej prawdopodobnie o zbyt szybkim osiągnięciu przez patki PET temperatury topnienia i połączenia z ziarnami mieszanki popiołowo-żużlowej. Dla pozostałych serii P₃ i P₄ potwierdziły się obserwacje analogiczne do poprzednich wcześniejszych faz eksperymentu w niższych temperaturach. Zwiększanie udziału PET w mieszance surowcowej powoduje powstawanie dużych nieregularnych konglomeratów oraz niekontrolowanych spieków.




5.4.2 Wstępne wnioski z eksperymentu

Do sformułowania wstępnych wniosków oraz wytypowania próbek wytworzonych do dalszych badań spójnych z planem eksperymentu posłużono się prezentowaną wcześniej tablicą (tab.20) z macierzą eksperymentu.

Tabela 20. Macierz eksperymentu ze wstępną analizą

Temperatura eksperymentu T_e	Proporcje składników PET / drobnoziarnisty materiał mineralny					
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
	Oznaczenie serii badawczej					
T_1	A1M	B1M	C1M	D1M	-	-
T_2	A2M	B2M	C2M	D2M	E2M	F2M
T_3	A3M	B3M	C3M	D3M	-	-
T_4	A4M	B4M	C4M	D4M	-	-
T_5	A5M	B5M	C5M	D5M	-	-
T_6	A6M	B6M	C6M	D6M	-	-

Legenda dla wstępnej oceny:

	Materiał z defektami i wadami – negatywna ocena
	Materiał możliwy do zastosowania, ale po modyfikacji procesu
	Materiał zakwalifikowany do podstawowych testów

Do kontynuacji prac eksperymentalnych wytypowano ustawienia procesu produkcyjnego kruszyw kompozytowych dla temperatury $T_e=T_4$ oraz proporcji składników P_2 . W trakcie eksperymentu poczyniono także ważną obserwację. W trakcie procesu termicznej obróbki materiału termoplastycznego (płatków PET) wspólnie z wypełniaczem mineralnym dla odpowiednich warunków procesu, uzyskano ziarna kruszywa o budowie nieco innej niż warstwowa jak w poprzednim eksperymencie i opisane w rozdziale wcześniejszym (kruszywa CLA). Struktura ziarna zmieniała się w trakcie prowadzeniu eksperymentu w zależności od zadanej temperatury T_e przechodząc od budowy warstwowej z wyraźnie zaznaczonym rdzeniem z PET (B1M), poprzez ziarna z dużą pustką powietrzną w środku będącą pozostałością po termicznej degradacji polimerowego rdzenia (B2M), a także o budowie z widocznymi fragmentami stopionego polimera wbudowanego w całą strukturę ziarna (B3M), na strukturze porowatej nieco przypominającej pumeks kończąc (B4M).

Do dalszych badań podstawowych cech fizycznych kruszywa, wytypowano próbki oznaczone jako A3M, B3M, A4M, B4M, a więc próby, które podczas przeprowadzenia oceny makroskopowej charakteryzowały się jednorodnością uziarnienia i wysokim poziomem syntezy (brak widocznych nieprzereagowanych płatków PET). Wyniki badań zostały zaprezentowane w poniższej tablicy 21.

Tabela 21. Wybrane właściwości wytworzonych kruszyw

Charakterystyka kruszywa		Oznaczenie serii (kruszywa)			
		A3M	B3M	A4M	B4M
Właściwości	Metoda badania	Wyniki badań			
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	1,55	1,52	1,70	1,68
Gęstość nasypowa, [Mg/m ³]	PN-EN 1097-3:2000	0,71	0,70	0,74	0,72
Wymiar sita [mm]	PN-EN 933-1	Przechodzi przez sito [%]			
0,0		2,0	1,1	1,0	0,0
0,063		1,0	1,0	2,0	0,0
0,125		1,0	2,0	2,0	0,0
0,250		2,0	2,0	4,0	0,0
0,5		2,0	2,0	2,0	1,0
1,0		2,0	2,0	2,0	2,0
2,0		15,0	11,0	13,0	16,0
4,0		69,0	54,0	48,0	49,0
5,6		81,0	71,0	79,0	72,0
8,0		100,0	92,0	99,0	90,0
16,0		100,0	100,0	100,0	100,0

Na zakończenie tej fazy eksperymentalnej projektu przeprowadzono doświadczenie mające na celu analizę cyklu procesu tworzenia granulatu (etapy powstawania pojedynczego ziarna kruszywa) manewrując długością czasu eksperymentu czyli czasu w jakim po osiągnięciu zakładanej temperatury eksperymentu T_e przebywają w ośrodku reakcji składniki. Etapy procesu zostały przedstawione na rys. 66.



Rysunek 67. Wygląd ziarna kruszywa w poszczególnych etapach powstawania

Ze względu na diametralnie inną budowę ziarna kruszywa, a przez to prawdopodobnie inne właściwości, dla takiego rodzaju kruszywa zaproponowano inną nazwę – lekkie kruszywo ultrakompozytowe (**UCLA** – Ultra Composite Lightweight Aggregate).

6. Opracowanie nowych składów kruszywa kompozytowego dla wybranych parametrów procesu technologii wytwarzania.

W dalszej części prac badawczych zaplanowano modyfikację składu wytwarzanych kruszyw kompozytowych poprzez wykorzystanie różnych odpadów mineralnych pochodzących z procesów spalania. Celem takiego działania miała być przede wszystkim weryfikacja uniwersalności wybranej technologii wytwarzania lekkich kruszyw kompozytowych dla różnych rodzajów odpadów mineralnych (przede wszystkim ubocznych produktów spalania) oraz sprawdzenie czy w przypadku zmian uziarnienia, składu chemicznego czy też gęstości materiału mineralnego konieczna jest modyfikacja procesu i założonych parametrów wejściowych. Dodatkowo planowano sprawdzić możliwość modelowania właściwości fizycznych kruszyw, jako składnika betonu pod kątem uzyskania najbardziej optymalnych właściwości mechanicznych wytworzonych przy ich użyciu kompozytów cementowych.

6.1 Materiały

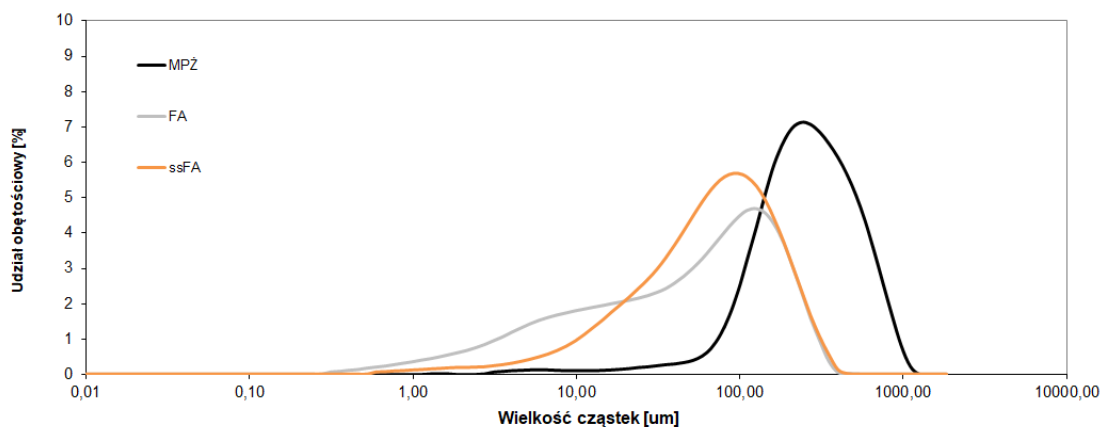
W kolejnym etapie rozwoju technologii wytwarzania lekkich kruszyw kompozytowych zostały wykorzystane zostały wykorzystanie płatki PET pochodzące z procesu recyklingu butelek i opakowań spożywczych, które wykorzystano i opisano w rozdziale wcześniejszym.

Tabela 22. Wybrane właściwości chemiczne i fizyczne surowców antropogenicznych użytych do eksperymentu

Właściwości	Jednostka	Oznaczenie		
		Popiół lotny za spalania osadów ściekowych ssFA	Popiół lotny krzemionkowy FA	Mieszanka popiołowo-żużłowa MPŻ
Cl ⁻	%	0,044	0,020	0,026
SO ₃	%	1,130	0,30	0,31
CaO	%	16,88	9,11	1,73
SiO ₂	%	44,310	47,73	55,04
Al ₂ O ₃	%	17,380	28,90	22,70
Fe ₂ O ₃	%	10,590	7,77	12,99
MgO	%	5,250	2,59	2,75
P ₂ O ₅	%	25,400	n.b.	n.b.
Strata prażenia	%	1,57	7,94	11,27
Gęstość nasypowa	kg/m ³	1,30	1,10	1,25
Gęstość objętościowa	kg/m ³	2,42	2,22	2,40

W procesie wytarzania lekkiego kruszywa kompozytowego wykorzystano surowce antropogeniczne powstałe pozyskane z dwóch różnych strumieni UPS-ów z trzech różnych źródeł o właściwościach jak w tabelicy 22.

Zasadniczym powodem, który zdecydował o wyborze właśnie takich surowców antropogenicznych do prowadzenia dalszych badań nad stworzeniem ekologicznego kruszywa, był obecny brak alternatywy na efektywną drogę ich zastosowania. Tego typu odpady najczęściej są wykorzystywane bez dodatkowej przeróbki do produkcji cementów, betonów czy też jako materiały „saute” do wykonywania stabilizacji dróg lub gruntów. Niestety znaczna ich część ze względu na nieodpowiednie cechy fizyczne lub chemiczne kierowana jest do składowania. Nieco lepiej wygląda zagospodarowanie popiołów lotnych ze spalania węgla. W tym wypadku tylko 7% jest unieszkodliwione poprzez składowanie. Na uwagę zasługuje jednak ilość nagromadzonych odpadów, które mogą stanowić swoisty rezerwuár antropogenicznych surowców możliwych do wykorzystania. Według opracowania GUS – rocznik statystyczny dla przemysłu w 2021 dla mieszanek popiołowo-żużlowych zinwentaryzowano aż 320 037 tys. ton, a dla popiołów lotnych z węgla 250 131 tys. ton odpadów. W przypadku popiołów lotnych do badań wytypowano materiał, który po wstępnej ocenie strata prażenia (> 7%), w przypadku aplikacji czy to jako dodatku głównego pozaklinkierowego do cementu zgodnie z normą PN-EN 197-1, czy też jako dodatku typu II do betonu na podstawie normy PN-B 06265 wydaje się być surowcem problematycznym w zastosowaniu. W porównaniu do pierwszego etapu eksperymentu w którym wykorzystano popioły lotne krzemionkowe o stracie prażenia 5,9%, dla kolejnego zdecydowano się zastosować popiół lotny krzemionkowy o stracie prażenia sięgającej prawie 9%, czyli materiału, którego przydatność do zastosowania jest bardziej ograniczona niż poprzedni materiał. Trzecim materiałem antropogenicznym mającym być surowcem do produkcji lekkiego kruszywa był popiół lotny ze spalania osadów ścieków, który został użyty w pierwszym etapie prac i którego cechy oraz możliwość zastosowania zostały omówione w poprzednim rozdziale. Jako uzupełnienie badań drobnociarnistych materiałów mineralnych przeprowadzono analizę wielkości cząstek za pomocą analizatora Mastersizer 3000, który wykorzystuje technikę dyfrakcji laserowej i rozpraszania promienia świetlnego na cząstkach badanego materiału. Wynikiem końcowym pomiaru metodą dyfrakcji laserowej jest objętościowy rozkład wielkości cząstek. Każda cząstka, niezależnie od kształtu, jest przedstawiana jako kulka o równoważnej objętości. Zarejestrowany rozkład jest względnym rozkładem objętościowym, przedstawiającym procentową zawartość poszczególnych frakcji w całej objętości próbki. Ze względu na to, że próbka mieszanki popiołowo-żużlowej po pierwszej separacji na sicie 2,0 mm zawierała ziarna powyżej 0,8 mm, przed badaniem rozkładu wielkości cząstek odseparowano nadziarno na sicie 800 μm , następnie po specjalnym przygotowaniu próbki analitycznej wykonano badania których wyniki rozkładu wielkości cząstek przedstawiono na rysunku 68.



Rysunek 68. Rozkład wielkości cząstek surowców antropogenicznych wykorzystanych do wytworzenia kruszyw UCLA

6.2 Lekkie kruszywo ultrakompozytowe – właściwości

Do wytworzenia kruszyw lekkich z popiołów lub z innych produktów ubocznych spalania (UPS) niezbędne jest dostarczenie znacznej ilości energii niezbędnej do procesu spiekania. Obecnie najpopularniejszą metodą wytwarzania kruszyw lekkich jest technologia oparta na ogrzewaniu oraz rozszerzonych, spiekanych procesach produkcyjnych. W zależności od technologii lub wytwarzanego materiału jest to zakres temperatur od 900°C do 1300°C (Markus Bernhardt M. i in., 2013),(Neville A., 2012). Tak wysokie temperatury czynią taki proces bardzo energochłonnym. Zatem przetworzenie odpadu, mające niewątpliwe działanie proekologiczne, wiąże się z zastosowaniem wysokotemperaturowej obróbki termicznej, a więc dostarczeniem znacznych ilości energii wytworzonej pośrednio lub bezpośrednio w procesie spalania, co generuje dodatkowo znaczący ślad węglowy. Obecnie kruszywa na bazie odpadów/materiałów antropogenicznych (Bernhardt i in., 2013),(Ducman i in., 2011) produkowane są prawie wyłącznie z surowców mineralnych.

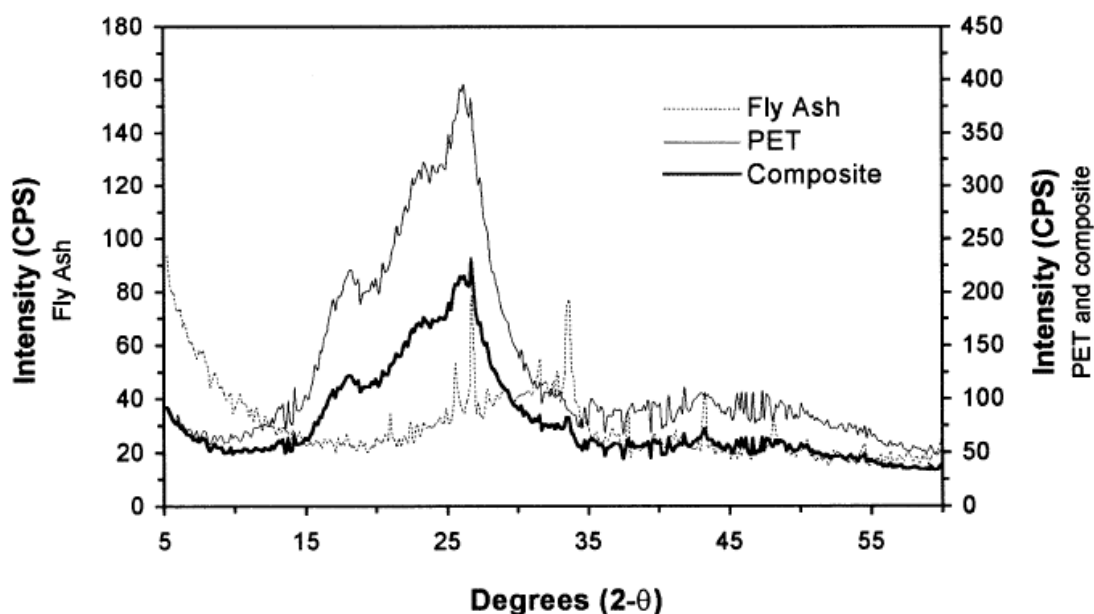
Poza klasyfikacją omówioną w poprzednich rozdziałach najbardziej popularne i najczęściej produkowane są dwa główne typy tego rodzaju kruszyw:

- kruszywa z zasobów odpadów przemysłowych poddanych obróbce cieplnej m.in. spiekany popiół lotny otrzymany w drodze granulacji, a następnie spiekania popiołu lotnego zmieszanego z niewielką ilością gliny, kruszywo popiołu otrzymane w wyniku granulacji i utwardzania w procesie niskociśnieniowego warzenia i autoklawizowania.
- kruszywa z niepoddanych obróbce cieplnej odpadów przemysłowych np. kruszywa uzyskane przez przekruszenie żużli powstałych w wyniku spalania węgla w piecach pyłowych, żużla wielkopiecowego, uzyskanego przez przekruszenie żużla z hałd hutniczych lub przez powolne schłodzenie płynnego żużla w tzw. dołach odwadniających oraz innych żużli hutniczych, uzyskanych przez przekruszenie.

Przy tego typu odmianach sztucznych kruszyw lekkich wyróżnić można dwa czynniki wpływające na ich jakość; materiał, z którego wykonano kruszywo oraz technologie produkcji tych kruszyw (Neville A., 2012).

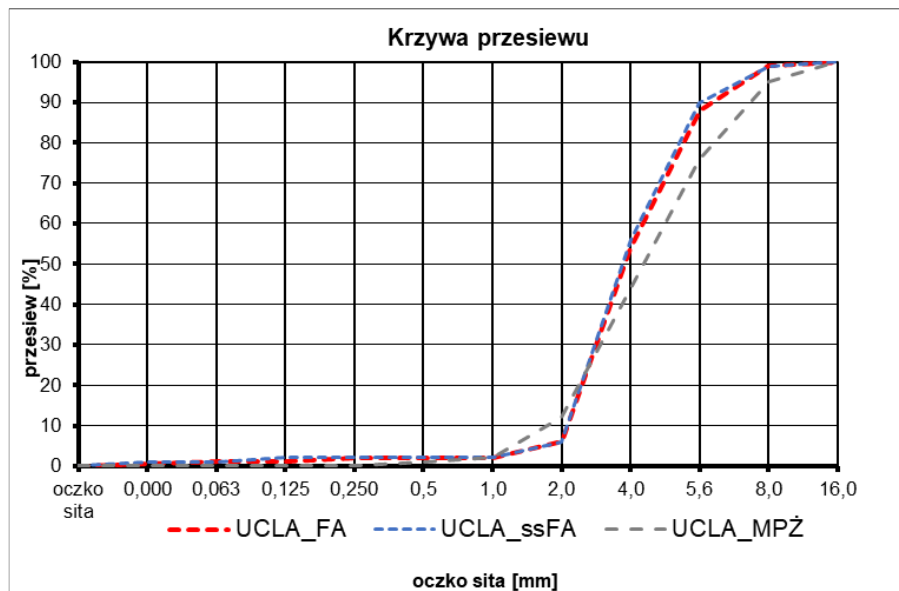
Te dwa czynniki decydują o późniejszych właściwościach kruszyw lekkich, a tym samym o właściwościach technicznych betonów wykonanych na ich bazie. Ponadto zastosowanie lekkiego kruszywa w betonie pozwala na znaczne zmniejszenie masy elementów betonowych, a także na ponowne wykorzystanie odpadów jako wartościowego materiału.

Lekkie kruszywo ultrakompozytowe (UCLA - Ultracomposite Lightweight Aggregates) zostało otrzymane w wyniku termicznej obróbki odpadów pochodzących z tworzyw sztucznych oraz mineralnych ubocznych produktów spalania w dużo niższych temperaturach nie przekraczających $T_e < 350^\circ\text{C}$ (P.438179), a zatem w temperaturach, które mogą pozwolić na wykorzystanie tzw „ciepła odpadowego” pochodzącego z innych procesów. Zastosowana technologia wytwarzania w oparciu o eksperyment opisany w rozdziale 5 polegała na wykorzystaniu właściwości fizycznych materiałów użytych do tworzenia tego kompozytu. Odrębne składniki połączone zostały razem w kompozyt wiązaniem fizycznym powstałym na skutek termicznego, niskotemperaturowego procesu produkcyjnego. Zgodnie z literaturą (Yadong Li, i in.1998) oraz (Dutta, i in., 2016) w zespole kompozytowym PET-FA występuje tylko i wyłącznie fizyczne wiązanie. Analiza za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej kompozytu powstałego z termicznej syntezy politerfataleanu etylenu z popiołem lotnym krzemionkowym wskazuje, że wykresy XRD dla PET i popiołu lotnego łączą się, tworząc złożony wykres bez nowych pików (rys.69).



Rysunek 69. Dyfraktogram PET, popiołu lotnego i materiału kompozytowego (Yadong Li, i in.,1998)

W wyniku termicznej, niskotemperaturowej obróbki płatków z odpadowego PET oraz ubocznych produktów spalania otrzymano granulki kruszywa o przeważającej ilości ziaren zbliżonych do kulistych (Górak i in.2022). Krzywe uziarnienie uzyskanych kruszyw zestawiono na rys. 70.



Rysunek 70. Krzywe uziarnienia kruszyw UCLA

Rezultatem przeprowadzonych eksperymentów było powstanie trzech odmian kruszywa UCLA o zbliżonym uziarnieniu odpowiadającym frakcji 2-8 mm, a różniącymi się między sobą kształtem i rozmiarem ziaren (rys. 71-73). W zależności od rodzaju wypełniacza mineralnego zostały wytworzone lekkie kruszywa ultrakompozytowe charakteryzujące się nieco innymi właściwościami.



Rysunek 71. Kruszywo **UCLA_FA** wytworzone przez połączenie PET i popiołu lotnego krzemionkowego (FA)



Rysunek 72. Kruszywo **UCLA_ssFA** utworzone przez połączenie PET i popiołu lotnego ze spalania osadów ściekowych (ssFA)



Rysunek 73. Kruszywo **UCLA_MPŻ** utworzone przez połączenie PET i mieszanki popiołowo-żużlowej (MPŻ)

Proporcje objętościowe składników, czas i temperatura obróbki termicznej były takie same dla każdego uzyskanego kruszywa (czyli jak dla rekomendowanej serii B4M), nawet pomimo znacznych różnic zidentyfikowanych podczas badań rozkładów ziarnowych materiałów mineralnych zestawionych na rys. 68.

Jako uzupełnienie przeprowadzonej oceny otrzymanych trzech serii kruszyw wykonana została również analiza chemiczna spektralna metodą XRF. W trakcie badania składu chemicznego próbek kruszyw UCLA przy użyciu spektrometru rentgenofluorescencyjnego oznaczono jednocześnie 13 tlenków – wyniki zaprezentowano w tabeli 23.

Tabela 23. Analiza chemiczna kruszyw UCLA metodą XRF

Rodzaj badanie		Jednostka	Oznaczenie próbki kruszywa - wyniki badań		
			UCLA_FA	UCLA_ssFA	MPŻ
SiO ₂	Analiza chemiczna spektralna metodą XRF	%	56,40	27,90	31,90
Al ₂ O ₃		%	23,70	13,00	12,20
Fe ₂ O ₃		%	6,59	7,95	5,37
CaO		%	5,22	16,90	1,71
MgO		%	3,13	3,89	1,29
CR ₂ O ₃		%	<0,10	0,27	<0,10
MnO		%	0,13	0,12	<0,10
K ₂ O		%	2,54	1,78	1,33
P ₂ O ₅		%	0,18	25,10	0,10
SO ₃		%	<0,10	<0,10	<0,10
Na ₂ O		%	0,87	0,87	0,32
TiO ₂		%	1,13	1,21	0,50
ZrO ₂		%	<0,10	0,53	<0,10

Dla wytworzonych kruszyw zostały przeprowadzone badania podstawowych właściwości fizycznych. Kruszywa zostały scharakteryzowane i ocenione w sposób przewidziany dla kruszyw lekkich zgodnie z normą PN-EN 130550-1 oraz PN-EN 206 ze względu na kryteria:

- gęstość nasypowa poniżej 1,2 Mg/m³
- gęstość objętościowa ziaren poniżej 2,0 Mg/m³

Tabela 24. Wybrane właściwości fizyczne kruszyw UCLA

Właściwości	Metoda badania	Oznaczenie próbki kruszywa - wyniki badań		
		UCLA_FA	UCLA_ssFA	UCLA_MPŻ
Zawartość PET w kompozycie [%]	PN-EN 196-2	31,2	40,3	41,2
Gęstość nasypowa [Mg/m ³]	PN-EN 1097-3	0,76	0,70	0,72
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	1,81	1,83	1,67
Gęstość ziarn wysuszonych w suszarce ρ_{rd} , [Mg/m ³]		1,43	1,33	1,48
Gęstość ziarn nasyconych i powierzchniowo osuszonych ρ_{ssd} , [Mg/m ³]		1,64	1,61	1,58
Nasiąkliwość WA ₁ , [%]		10,4	16,1	4,9
Nasiąkliwość WA ₂₄ , [%]		14,5	20,5	7,7
Wskaźniki płaskości FI [%]	PN-EN 933-3	22	26	17
Odporność na miażdżenie C _a [N/mm ²]	PN-EN 13055-1	8,9	9,4	8,9

Otrzymane wyniki badań nasiąkliwości WA_{24} i WA_1 są typowe dla lekkich kruszyw zawierających znaczną ilość pustek i muszą być uwzględniane przy projektowaniu i wykonywaniu lekkich betonów. Największy udział ziaren płaskich wyrażony wskaźnikiem płaskości wykazuje kruszywo wykonane przy użyciu popiołów lotnych pochodzących ze spalania osadów ściekowych UCLA_ssFA, najniższy wskaźnik płaskości uzyskano dla kruszywa wykonanego przy użyciu mieszanki popiołowo-żużlowej – UCLA_MPŻ. Porównanie wyników badań odporności na miażdżenie kruszyw UCLA wykonanych na różnych mineralnych składników wskazuje, że oscylują w obrębie porównywalnego poziomu około - 8 N/mm².

6.3 Lekkie kruszywo ultrakompozytowe – dodatkowe badania

Przyjmując, że prowadzone badania nowowytworzonych lekkich kruszyw ultrakompozytowych, są etapem potwierdzenia możliwości ich stosowania jako składnika betonu, zdecydowano się zlecić i wykonać badania promieniotwórczości naturalnej. Zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 oraz toru Th-228 – każdy materiał mający być użyty do zastosowania w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego (Dz.U. Nr 4, poz.29) musi spełniać wartości graniczne dla tych izotopów. Zestawienie wyników badań wraz z oceną według instrukcji ITB nr 455/2010 zaprezentowano w tablicy 25.

Tabela 25. Zestawienie wyników badań promieniotwórczości naturalnej

Rodzaj badanie		Wyniki badania + niepewność		
		UCLA_FA	UCLA_ssFA	UCLA_MPŻ
Stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych	Potas ⁴⁰ K [Bq/kg]	250,72 +/- 24,67	412,18 +/- 35,08	356 +/- 32,85
	Rad ²²⁶ Ra [Bq/kg]	46,16 +/- 4,78	59,18 +/- 6,27	40,73 +/- 5,56
	Tor ²²⁸ Th [Bq/kg]	30,05 +/- 2,76	49,96 +/- 4,06	37,19 +/- 3,62
Wartość wskaźników aktywności (z obliczeń)	f ₁	0,39 +/- 0,03	0,58 +/- 0,04	0,44 +/- 0,04
	f ₂ [Bq/kg]	46,16 +/- 4,78	59,18 +/- 6,27	40,73 +/- 5,56

Tabela 25 c.d. Zestawienie wyników badań promieniotwórczości naturalnej

	Ocena		
	UCLA_ FA	UCLA_ ss FA	UCLA_ MPŻ
Wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w odniesieniu do odpadów przemysłowych, stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi lub inwentarza żywego (wskaźnik f_1 nie przekracza 1,2 i f_2 nie przekracza 240 [Bq/kg]).	spełnia	spełnia	spełnia
Wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w odniesieniu do surowców i materiałów budowlanych, stosowanych w obiektach budowlanych naziemnych wznoszonych na terenach zabudowanych lub przeznaczonych do zabudowy w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego oraz niwelacji takich terenów (wskaźnik f_1 nie przekracza 2,4 i f_2 nie przekracza 480 [Bq/kg]).	spełnia	spełnia	spełnia
Wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w odniesieniu do surowców i materiałów budowlanych, stosowanych w obiektach w częściach podziemnych obiektów budowlanych o których mowa powyżej, w tym w tunelach kolejowych i drogowych, z wyłączeniem odpadów wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych (wskaźnik f_1 nie przekracza 8,4 i f_2 nie przekracza 2400 [Bq/kg]).	spełnia	spełnia	spełnia
Wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w odniesieniu do surowców i materiałów budowlanych, stosowanych w obiektach budowlanych naziemnych nie wymienionych powyżej oraz niwelacji terenów nie wymienionych powyżej (wskaźnik f_1 nie przekracza 4,2 i f_2 nie przekracza 1200 [Bq/kg]).	spełnia	spełnia	spełnia

W przypadku kruszyw sztucznych wytwarzanych z odpadów, istotnym parametrem, który należy zbadać przed ich wprowadzeniem do obrotu jest uwalnianie metali ciężkich. Badania wykonano posilując się normami PN-EN ISO11885:2009 PN-EN 12457:2006, a uzyskane wyniki badań przedstawiono w tablicy 26.

Tabela 26. Wyniki badań uwalniania (wymywalności) metali ciężkich

Rodzaj badania		Metoda badania	Jednostka	Oznaczenie próbki kruszywa - wyniki badań		
				UCLA_FA	UCLA_ssFA	UCLA_MPŻ
Zawartość metali ciężkich [mg/kg] ppm	Arsen (As)	PN-EN ISO 1185:2009 PN-EN 12457:2006	%	0,05	0,20	<0,05
	Bar (Ba)		%	3,60	0,31	0,52
	Kadm (Cd)		%	<0,05	<0,05	<0,05
	Chrom (Cr)		%	0,15	<0,05	0,06
	Miedź (Cu)		%	0,16	<0,05	<0,05
	Molibden (Mo)		%	0,53	2,00	<0,05
	Nikiel (Ni)		%	<0,05	<0,05	<0,05
	Ołów (Pb)		%	<0,05	<0,05	<0,05
	Antymon (Sb)		%	0,72	12,00	2,20
	Selen (Se)		%	0,57	1,20	0,10
Cynk (Zn)	%	0,09	<0,05	0,09		

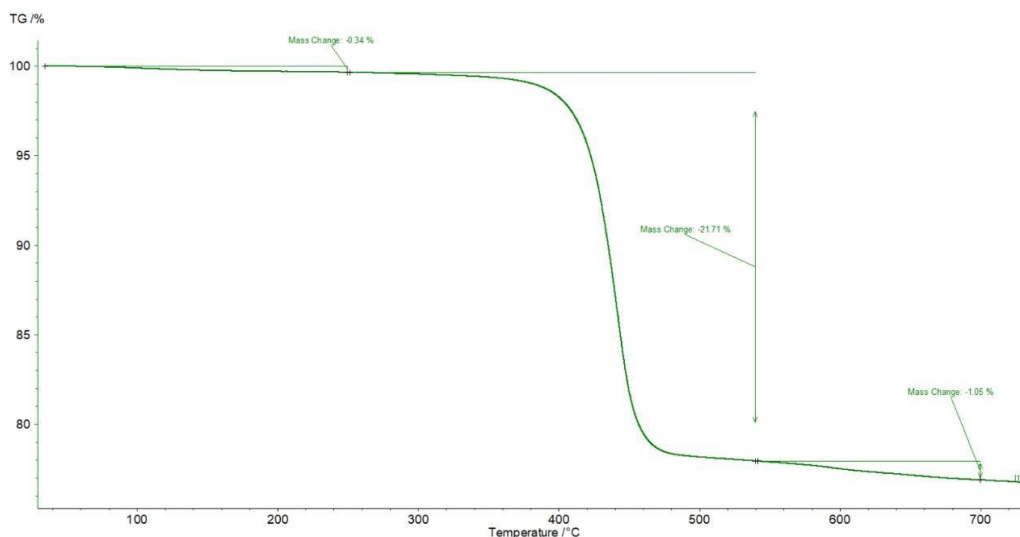
Na podstawie wyników przeprowadzonych dodatkowych badań lekkich kruszyw kompozytowych można ocenić, że kruszywa UCLA są możliwe do stosowania w przypadku aplikacji w funkcji składnika betonu. Dodatkowo przeprowadzone testy wymywalności metali ciężkich wykazały, ograniczenie zawartości metali ciężkich w kruszywach UCLA w odniesieniu do wartości uzyskanych w badaniach wypełniaczy mineralnych stosowanych do ich wytworzenia – tab.27.

Tabela 27. Porównanie wymywanych ilości metali ciężkich

Metal ciężki	Uwalniana (wymywana) ilość [mg/kg]	Uwalniana (wymywana) ilość [mg/kg]	Różnica %
	Popiół lotny ze spalania osadów ściekowych ssFA	UCLA_ssFA	
Bar (Ba)	2,33	0,31	▼87%
Kadm (Cd)	0,005	< 0,05	-*
Chrom (Cr)	0,086	< 0,05	-*
Molibden (Mo)	8,13	2,0	▼75%
Ołów (Pb)	0,218	< 0,05	-*
Selen (Se)	2,0	1,2	▼40%
Cynk (Zn)	0,05	< 0,05	-*

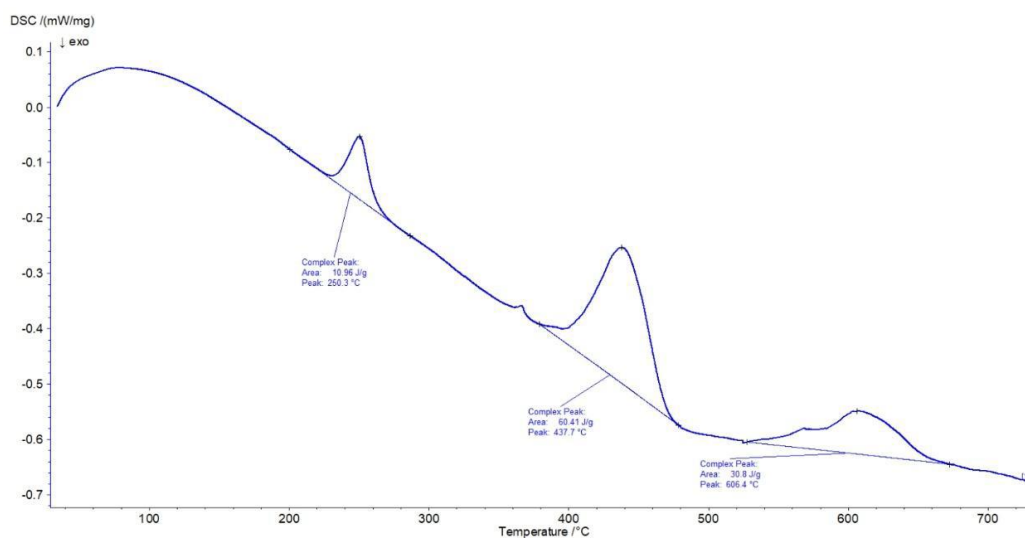
*brak możliwości określenia dokładnej wartości ze względu na dokładność pomiarów

Wybrany materiał do oceny był popiół lotny powstały ze spalania osadów ściekowych ssFA. Po wytworzeniu kruszywa UCLA z dodatkiem tego popiołu zaobserwowana została zmiana w poziomie uwalniania niektórych metali ciężkich w porównaniu do samego popiołu. Prawdopodobnie zmiana wymywalności jest efektem ograniczenia wnikania wody do ziaren popiołów wskutek otoczenia stopionym PET. Na znaczne różnice w wymywalności uzyskane dla kruszywa UCLA_ssFA w odniesieniu do czystego popiołu ssFA (tab. 26) miało także mniejsza zawartość tego popiołu w kompozycji (Górak i inn.2022). Dla wytworzonych w eksperymencie próbek kruszyw UCLA została wykonana analiza termiczna (STA) polegająca na jednoczesnym zastosowaniu termogravimetrii (TG) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), (Kamińska 2021). Uzyskane wyniki za pomocą analizy TG pozwoliły na obliczenie ubytków masy spowodowanych odparowaniem wilgoci, degradacją tworzywa PET oraz degradacji mineralnych wypełniaczy, a przy zastosowaniu metody DSC wyznaczono charakterystyczne temperatury w skład których wchodziła temperatura topnienia i degradacji tworzywa PET oraz temperatura degradacji mineralnych wypełniaczy wykorzystanych do wytworzenia kruszyw UCLA czyli popiołów lotnych krzemionkowych ze spalania węgla (FA), popiołów lotnych ze spalania osadów ściekowych (ssFA) oraz mieszanki popiołowo-żuźlowej (MPŻ).



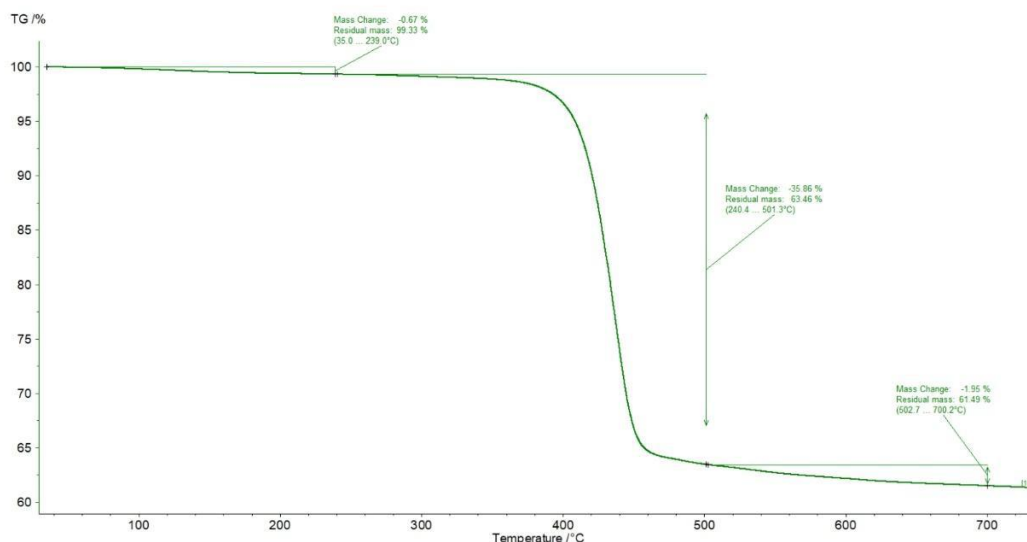
Rysunek 74. Krzywa TG dla kruszywa UCLA_FA

Na rys.74 zaprezentowano krzywą ubytku masy (%) badanej próbki kruszywa UCLA_FA. W okolicy temperatury 250°C widoczna jest niewielka zmiana związana prawdopodobnie z odparowaniem wilgoci powierzchniowo zabsorbowanej przez uprzednio wysuszoną próbkę kruszywa (0,34%). Po uzyskaniu temperatury powyżej 250°C obserwowano proces rozkładu termicznego tworzywa PET, który trwał do temperatury ok 540°C. Ubytek masy zidentyfikowany dla procesu degradacji PET wyniósł 21,71%.



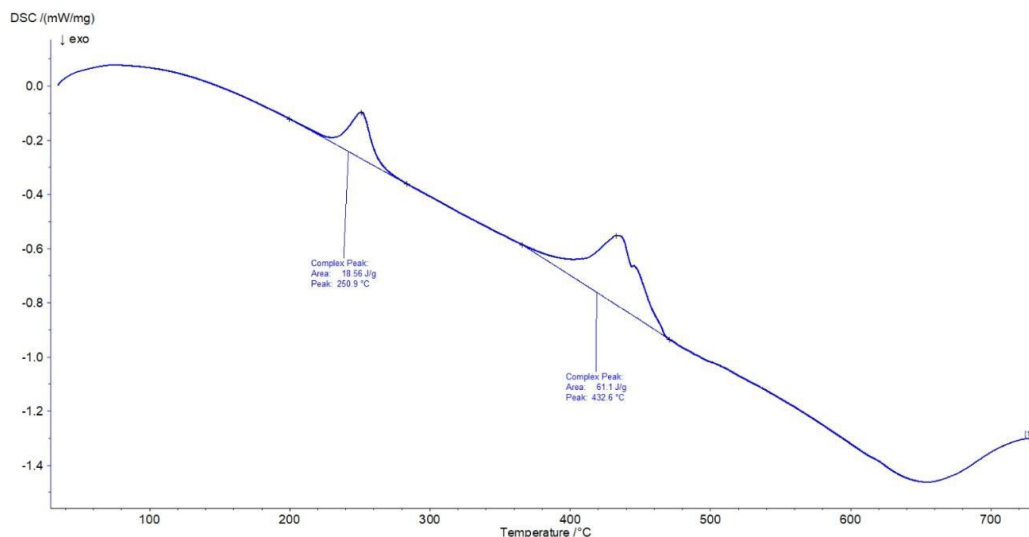
Rysunek 75. Krzywa DSC dla kruszywa UCLA_FA

Rys. 75 przedstawiono krzywą DSC (mW/mg) próbki CLA_FA, gdzie w temperaturze około 250°C widocznie zaznaczony jest pik związany z rozpoczęciem procesu topnienia tworzywa PET. Kolejny pik, związany z rozkładem termicznym poli(tereftalanu) etylenu zidentyfikowano w temperaturze około 440°C- 450°C.



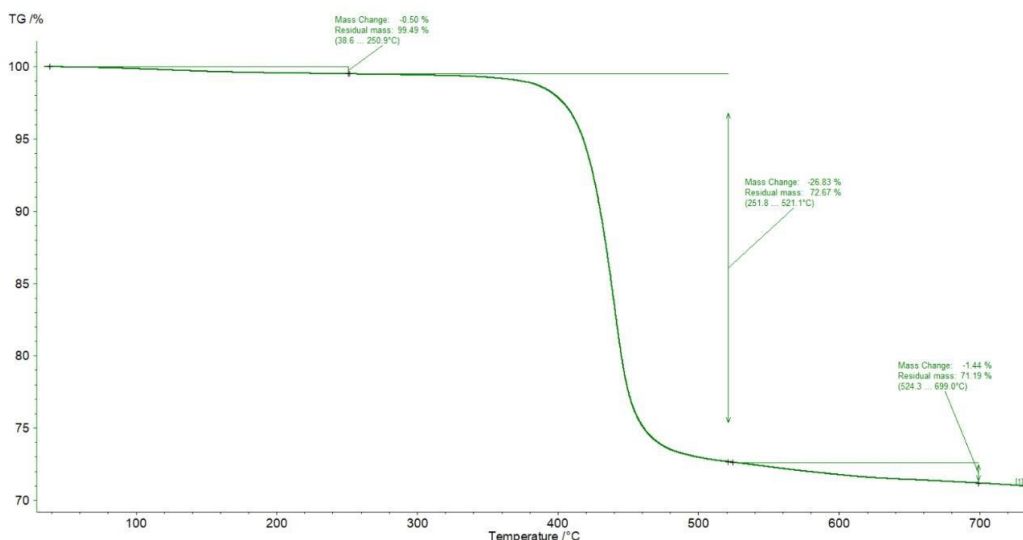
Rysunek 76. Krzywa TG dla kruszywa UCLA_ssFA

Na rys.76 zaprezentowano krzywą ubytku masy (%) badanej próbki kruszywa UCLA_ssFA. Podobnie jak w poprzedniej próbce w okolicy temperatury 250°C widoczny jest niewielki pik związany prawdopodobnie z odparowaniem wilgoci powierzchniowo zabsorbowanej przez uprzednio wysuszoną próbkę kruszywa (0,67%). Po uzyskaniu temperatury powyżej 250°C rozpoczyna się proces rozkładu termicznego tworzywa PET, który trwa do temperatury nieco niższej niż dla UCLA_FA czyli $\approx 500^{\circ}\text{C}$. W tym przedziale temperatur ubytek masy oznaczony dla procesu degradacji PET osiąga wartość 35,86%.



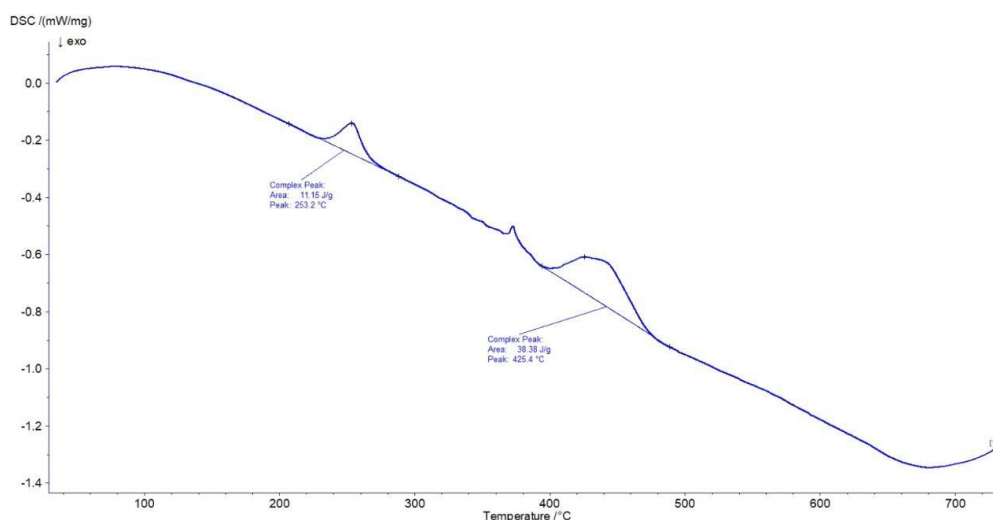
Rysunek 77. Krzywa DSC dla kruszywa UCLA_ssFA

Na krzywej DSC (rys.77) potwierdzają się obserwacje, że proces topnienia PET zawartego w kruszywie rozpoczyna się w temperaturze 250°C. W przedziale temperatur od 375°C do 475°C uwidacznia się pik związany z rozpadem termicznym materiału PET.



Rysunek 78. Krzywa TG dla kruszywa UCLA_MPŽ

Rys.78 przedstawia krzywą ubytku masy (%) badanej próbki kruszywa UCLA_MPŽ. W okolicy temperatury 250°C następuje odparowanie wilgoci z próbki kruszywa (0,50%). Po uzyskaniu temperatury powyżej 250°C obserwuje się proces rozkładu termicznego tworzywa PET, który trwa do momentu osiągnięcia temperatury 520°C. W tym przedziale temperatur ubytek masy oznaczony dla procesu degradacji PET osiąga wartość 26,83%.



Rysunek 79. Krzywa DSC dla kruszywa UCLA_MPŽ

Analiza krzywej DSC (rys.79) wskazuje, że w temperaturze 425°C zapoczątkowany zostaje rozpad termiczny PET zawartego w kruszywie.

Charakterystyczne temperatury badanych kruszyw kompozytowych uzyskane dzięki analizie (DSC) w przypadku wyznaczonych temperatur topnienia polimerowej osnowy PET są zbliżone do siebie (tab.28) co oznacza, że topnienie PET następowało w temperaturze topnienia charakterystycznej dla tego typu termoplastycznego polimera.

Tabela 28. Charakterystyczne temperatury dla badania DSC kruszyw UCLA

Próbka kruszywa	Temperatura topnienia polimerowej osnowy z PET	Temperatura degradacji PET w kompozycie
UCLA_FA	250,3°C	437,7°C
UCLA_ssFA	250,9 °C	432,6°C
UCLA_MPŻ	253,2 °C	425,4°C

Tabela 29. Charakterystyczne temperatury dla badania DSC oraz straty prażenia zgodnie z PN-EN 196-2 dla badanych kruszyw UCLA

Próbka kruszywa	Analiza DSC			PN-EN 196-2	
	Ubytek masy – utrata wilgoci	Ubytek masy - degradacja PET	Ubytek masy - strata prażenia popiołu	Degradacja (zwartość) PET	Straty prażenia popiołu
UCLA_FA	0,34%	24,71%	1,05%	31,2%	7,94%
UCLA_ssFA	0,67%	35,86%	1,95%	40,3%	1,57%
UCLA_MPŻ	0,50%	26,86%	1,44%	41,2%	11,27%

Analizując ubytek masy w badanych kruszywach przy zastosowaniu termogravimetrii (TG) można zauważyć, że zidentyfikowane na tej podstawie zawartości PET w poszczególnych typach kruszywa uzyskują nieco inne wartości niż badania przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 196-2, a więc badania przeprowadzone w temperaturze wyższej bo wynoszącej 950°C +/- 25°C (tab.29).

6.4 Lekkie kruszywo ultrakompozytowe – wstępne badania aplikacyjne

Badania aplikacyjne nowowytworzonych kruszyw UCLA rozpoczęto od testów tożsamyh z badania etapu 1 opisanego w poprzednich rozdziałach jakie zostały przeprowadzone dla kruszyw CLA. Zakres planowanych badań obejmował sprawdzenie właściwości reologicznych mieszanek oraz właściwości stwardniałych kompozytów cementowych dla receptur opartych na kruszywach UCLA wprowadzonych jak częściowe zamienniki piasku naturalnego w ilości 25%, a wyniki odniesiono do mieszanki referencyjnej wykonanej według składu zaprawy normowej (PN-EN 196-1) z domieszką plastyfikującą BV w ilości 0,75% masy cementu.

W oparciu o zalecenia literaturowe (Domagała, 2016) w przypadku stosowania lekkiego kruszywa ultrakompozytowego zastosowano wstępny proces nasączenia tego materiału przez 60 minut przed rozpoczęciem procesy dozowania i mieszania składników. To działanie miało ułatwić uzyskanie stabilnej urabialności mieszanki w czasie, a także zapewnić odpowiednią szczelność matrycy cementowej na styku ziarna kruszywa – zaczyn cementowy. W badaniach został wykorzystany cement CEM I 42,5 R-NA produkowany w cementowni CEMEX Polska w Rudnikach (tab.30).

Tabela 30. Parametry cementu CEM I 42,5 R-NA użytego w badaniach

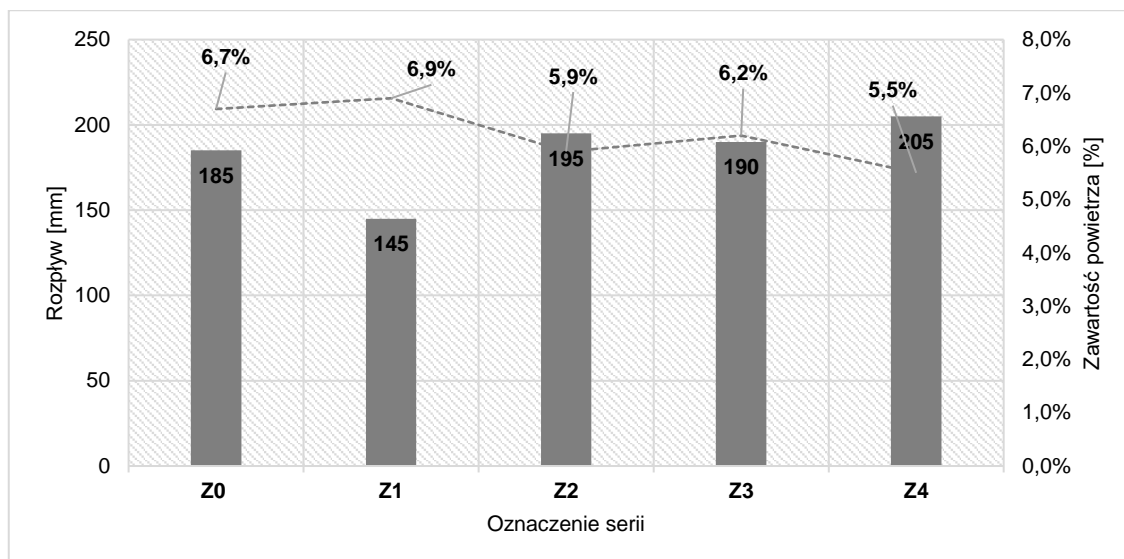
Parametr	jednostka	wynik
Początek wiązania	min	169
Koniec wiązania	min	185
Powierzchnia właściwa	cm ² /g	3 720
Wodożądność	%	27,5
Wytrzymałość na ściskanie 2d	MPa	25,5
Wytrzymałość na ściskanie 28d	MPa	56,5
Części nierozpuszczalne	%	0,4
Strata prażenia	%	2,8

Tabela 31. Skład mieszanek kruszywowych badanych kompozytów cementowych

Opis serii	Udział objętościowy składników w całym szkielecie kruszywowym				
	Piasek 0/2 mm	PET	UCLA_FA	UCLA_ss FA	UCLA_MPŻ
Z0	100	-	-	-	-
Z1	75	25	-	-	-
Z2	75	-	25	-	-
Z3	75	-	-	25	-
Z4	75	-	-	-	25

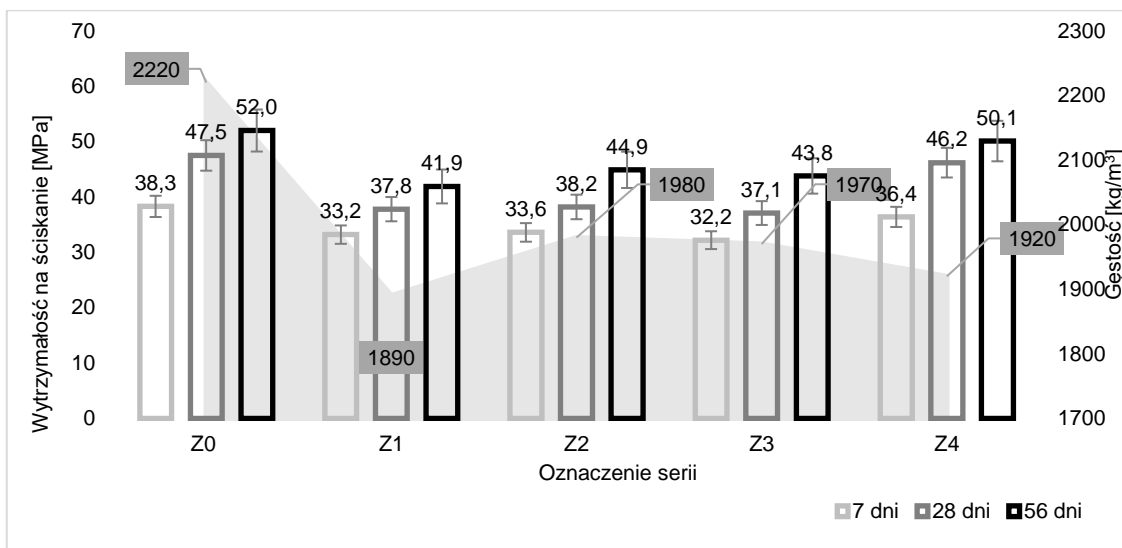
Oznaczenia i składy receptur przygotowanych do badań i zawierających badane zamienniki części piasku przedstawiono w tablicy 31.

Dla wykonanych mieszanek zostały przeprowadzone badania konsystencji oraz badania zawartości powietrza metodą ciśnieniową według PN-EN 1015-3. Wyniki tych dwóch cech reologicznych mieszanek zaprezentowano na rys. 80.



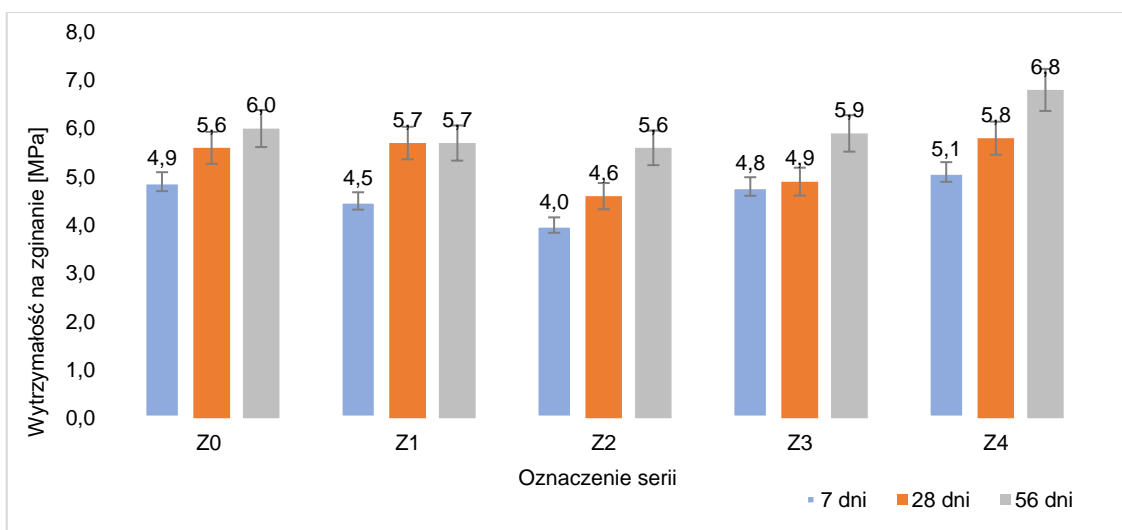
Rysunek 80. Wyniki badań właściwości reologicznych testowanych mieszanek

W przypadku zastosowaniu 25% płatków PET jako zamiennika kruszywa naturalnego 0/2 mm zaobserwowano obniżenie konsystencji (rozptywu) o 22% przy porównywalnej zawartości napowietrzenia mieszanki. Wprowadzenie zamiennika piasku 0/2 mm w postaci lekkich kruszyw ultrakompozytowych odpowiednio wcześniej przygotowanych (nasączenie wodą w ilości odpowiadającej wartości WA_{1h}) spowodowało wzrost konsystencji mieszanek odpowiednio od 2% do 10% przy zaobserwowanej nieco niższej zawartości powietrza w mieszance. Po wykonaniu badań konsystencji próbki mieszanki zaformowano w formy beleczkowe (40 mm x 40 mm x 160 mm) zagęszczono zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 1015-11. Przez pierwsze 24 godziny próbki przechowywano w formie w komorze wilgotnościowej o ustalonych warunkach dojrzewania temperatura 20°C +/-2°C i wilgotność względna > 95%. Następnie próbki wyjęto z formy po 24 godzinach i przechowywano w wodzie do dnia badania. Przetestowano następujące właściwości stwardniałych kompozytów cementowych - wytrzymałość na zginanie i na ściskanie po 7, 28 i 56 dniach dojrzewania zgodnie z normą badawczą PN-EN 196-1. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie wykonanych kompozytów cementowych po odpowiednich czasach dojrzewania zaprezentowane zostały w postaci wykresów na rys. 80 w odniesieniu do gęstości stwardniałego kompozytu cementowego.



Rysunek 81. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie w odniesieniu do gęstości stwardniałych próbek oznaczonej po 28 dniach

Z kolei na rys. 82 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie po 7, 28 i 56 dniach twardnienia.



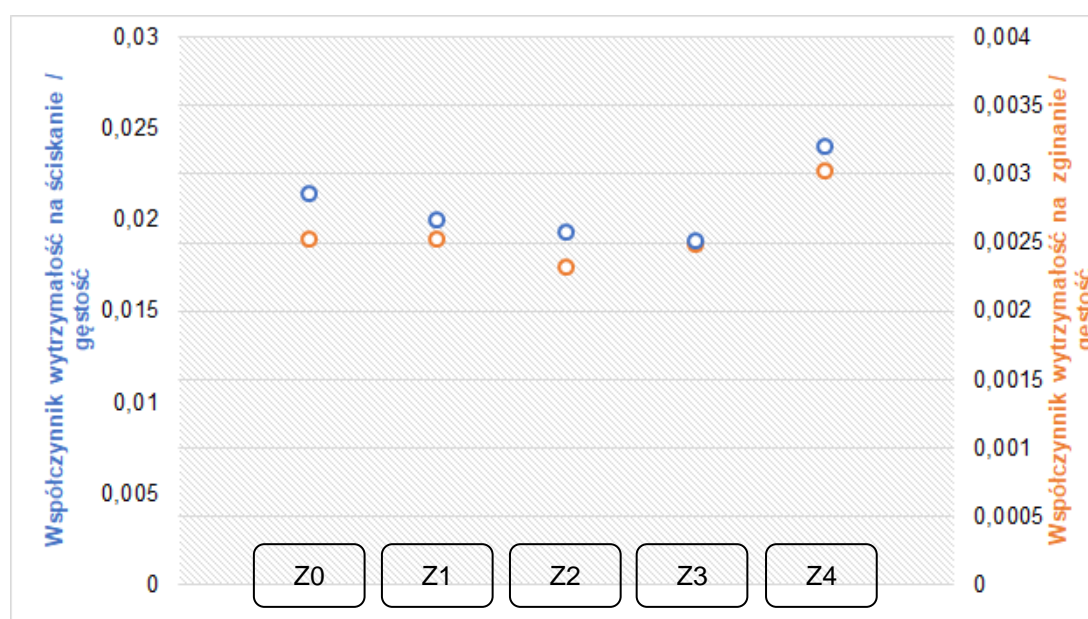
Rysunek 82. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie

Analiza uzyskanych wyników w świetle wcześniejszych badań kompozytów wykonanych przy użyciu kruszyw CLA wskazuje, że metodologia przygotowań mieszanek bez wcześniejszego nasączenia wodą kruszyw lekkich (WA_{1h}) była obciążona błędem i mogła nieco zaburzać wyniki wytrzymałości oraz prowadzić do innych wniosków, ponieważ wskaźnik wodno-cementowy (ilość wody efektywnej biorącej udział w reakcji hydratacji) dla receptur z kruszywami lekkimi CLA był nieco inny niż w składach referencyjnych. W przypadku analizy wyników wytrzymałości na zginanie zwraca uwagę wolniejszy przyrost wartości tego parametru w przypadku analiz wyników po 28 dniach, gdzie jedynie kompozyt wykonany na UCLA_MPŻ miał uzyskać zbliżony ten parametr do referencyjnego składu.

Natomiast dla próbek ocenianych po 56 dniach dla serii Z2 do Z4 zaobserwowano znaczny przyrost wytrzymałości na zginanie w stosunku do wytrzymałości po 28 dniach. Dla Z4 uzyskane wyniki były lepsze od wyników składu referencyjnego Z0, aż o 13% (tabl.32).

Tabela 32. Wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie badanych kompozytów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

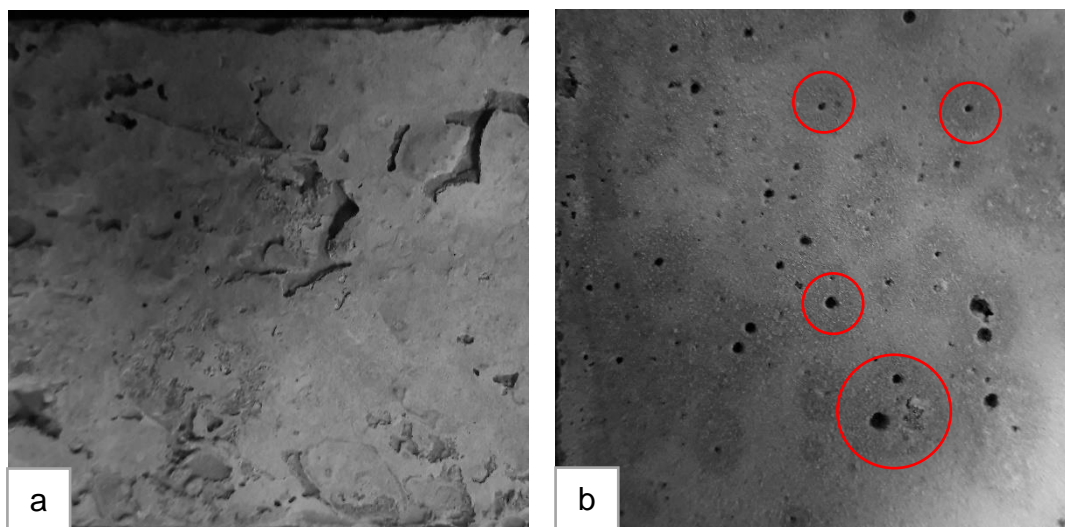
Oznaczenie serii	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			Wytrzymałość na zginanie [MPa]		
	7 dni	28 dni	56 dni	7 dni	28 dni	56 dni
Z0	38,3	47,5	52,0	4,9	5,6	6,0
Z1	33,2 13%↓	37,8 20%↓	41,9 19%↓	4,5 8%↓	5,7 2%↑	5,7 5%↓
Z2	33,6 12%↓	38,2 20%↓	44,9 14%↓	4,0 18%↓	4,6 18%↓	5,6 7%↓
Z3	32,2 16%↓	37,1 22%↓	43,8 16%↓	4,8 2%↓	4,9 12%↓	5,9 2%↓
Z4	36,4 5%↓	46,2 3%↓	50,1 4%↓	5,1 4%↑	5,8 4%↑	6,8 13%↑



Rysunek 83. Ocena wyników właściwości mechanicznych jako zależności wytrzymałości na ściskanie i zginanie do gęstości

W przypadku oceny wytrzymałości na ściskanie/zginanie kompozytów na bazie cementu dość istotnym aspektem oceny tych parametrów jest odniesienie uzyskanych wyników do gęstości stwardniałego materiału. Taką próbą oceny przeprowadzono wykorzystując stosunek wytrzymałości na ściskanie i wytrzymałości na zginanie po 28 dniach do gęstości stwardniałych kompozytów cementowych (po 28 dniach) wyrażony w MPa / kg/m³. Dla badanych próbek uzyskano wyniki wskazujące, że seria wykonana na kruszywie UCLA_MPŻ charakteryzuje się najlepszym wskaźnikiem – rys. 83.

Na podstawie takiej analizy wyników można sformułować wnioski, że skład kruszywa kompozytowego ma znaczenie jeśli zostanie ono wykorzystane jako zamiennik części kruszywa naturalnego. Zależność między gęstością stwardniałych kompozytów cementowych, a ich właściwościami mechanicznymi pozwala najpełniej opisać wpływ kruszyw lekkich na podstawowe właściwości mechaniczne wykonanych na nich kompozytów betonowych. Zastosowanie odpowiednio dobranego mineralnego materiału odpadowego przy zachowaniu tych samych warunków wytwarzania kruszywa wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych na nim wykonanych. Najlepszą korelację współczynników określonych jako stosunek wytrzymałości (ściskanie i zginanie) do gęstości uzyskano dla mieszanki Z4 – najwyższe wyniki. Przy porównaniu osobnych współczynników można zauważyć, że serie Z1, Z2 i Z3 mieszczą się w przedziale różnic w stosunku do referencji w zakresie jedynie 0,02-0,025 dla wytrzymałości na ściskanie. W przypadku porównania współczynników zależnych od wytrzymałości na zginanie do gęstości, wartość obliczone dla Z1 i Z3 w odniesieniu do referencji są na tym samym poziomie, a w przypadku Z4 przewyższają współczynnik uzyskany dla Z0.



Rysunek 84. Wygląd powierzchni próbek **a/** powierzchnia zacierana przy formowaniu **b/** powierzchnia boczna

W przypadku oceny makroskopowej próbek po 56 dniach dojrzewania uwagę autora zwróciły stan i wygląd próbek zawierających płatki PET.

Na próbkach beleczkowych – powierzchni boczne, zaobserwowane zostały „ogniska” prawdopodobnej hydrolizy PET w postaci plam wokół porów powietrznych (rys.84b), natomiast na powierzchni zacieranej wyraźne odspojenia w miejscach występowania płatków PET (rys.84a).

Przyczyną takiej stanu próbek mogło być już zainicjowanie destrukcyjnej reakcji hydrolizy politereftalanu etylenu w silnie zasadowym $> \text{pH } 12$ (dla zastosowanego cementu CEM I $\approx \text{pH } 13,5$) środowisku zaczynu cementowego opisanej szczegółowo przez (Silva i in.,2005), (Foti D. 2011) oraz (Won i in.,2010).

7. Lekkie kruszywo ultrakompozytowe UCLA – celowane badania aplikacyjne

Celem kolejnego etapu badawczego, było sprawdzenie możliwości aplikacji lekkich kruszyw ultrakompozytowych w samorozlewnych kompozytach cementowych (SLS – self leveling screed) przeznaczonych do wykonywania podkładów podłogowych. Część doświadczalną zaplanowano w sposób umożliwiający porównanie właściwości świeżej, samorozlewnej mieszanki oraz właściwości stwardniałego materiału istotne dla tego typu wyrobów. Dla potrzeb badań aplikacyjnych zaprojektowano recepturę na samorozlewny podkład podłogowy spełniającą wymagania normy PN-EN 13813 w zakresie:

- wytrzymałości na ściskanie minimum 20 MPa (klasa C20)
- wytrzymałości na zginanie minimum 4 MPa (klasa F4)

7.1 Materiały

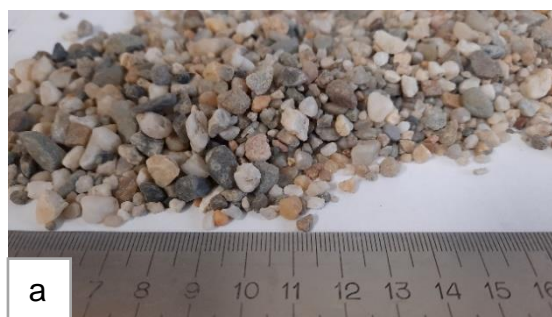
Do wykonania receptur jako spoiwo został wykorzystany cement hutniczy CEM III/A 42,5 N LH/HSR/NA Cemex Rudniki charakteryzujący się normalnym rozwojem wytrzymałości i gwarantującym możliwie najniższy skurcz w twardniejącym i dojrzewającym kompozycie wykonanym na jego bazie. Wybrane parametry fizyko-chemiczne dla tego cementu przedstawiono w tab. 33.

Tabela 33. Właściwości cementu CEM III/A użytego do badań

Parametry fizyko-chemiczne		CEM III/A 42,5 N - LH/HSR/NA
Początek wiązania	min	200
Koniec wiązania	min	240
Powierzchnia właściwa	cm ² /g	4980
Wodoządnosc	%	31,1
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach	MPa	13,6
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach	MPa	56,2

Stos okruszowy został zaprojektowany na bazie piasku naturalnego 0/2 mm, a jako frakcje kruszywa grubego o maksymalnym wymiarze ziarna 8 mm zastosowano następujące kruszywa:

- żwir naturalny 2-8 mm, (rys. 84a)
- keramzyt Liapor 4-8 mm, (rys. 84b)
- popiołoporyt Certyd 4-8 mm, (rys. 84c)
- lekkie kruszywo ultrakompozytowe UCLA_MPŻ
- lekkie kruszywo ultrakompozytowe UCLA_FA
- lekkie kruszywo ultrakompozytowe UCLA_ssFA
- płatki z odpadowego PET



Rysunek 85. Kruszywa dostępne na rynku wykorzystane w projekcie **a/** żwir naturalny 2- 8 mm, **b/** keramzyt Liapor 4-8 mm, **c/**popiołoporyt Certyd 4-8 mm.

Wybrane właściwości kruszyw grubych użytych w projekcie zaprezentowano w tab. 34.

Tabela 34. Właściwości kruszyw naturalnych i sztucznych użytych do projektu – dostępnych na rynku

Charakterystyka kruszywa		Oznaczenie kruszywa		
		Żwir 2/8 mm	Liapor 4-8 mm*	Certyd 4-8 mm*
Właściwości	Metoda badania	Wyniki badań		
Gęstość nasypowa [Mg/m ³]	PN-EN 1097-3	nb	0,325 ± 0,025	0,700 ± 70
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	2,63	0,61 ± 0,05	1,300 ± 0,150
Gęstość ziarn wysuszonych w suszarce ρ_{rd} , [Mg/m ³]		2,55	b.d	b.d
Gęstość ziarn nasyconych i powierzchniowo osuszonych ρ_{ssd} , [Mg/m ³]		2,58	b.d	b.d
Nasiąkliwość WA ₁ , [%]		nb	12 ± 4,	b.d
Nasiąkliwość WA ₂₄ , [%]		1,18	18 ± 4	20 ± 5
Wskaźniki płaskości FI [%]	PN-EN 933-3	12	b.d	b.d
Odporność na miażdżenie C_a [N/mm ²]	PN-EN 13055-1	nie dotyczy	≥ 1,25	≥ 5,0

* dane producenta z deklaracji właściwości użytkowych

7.2 Zakres badań

Jako spełnienie kryteriów właściwości roboczych dla płynnej mieszanki przyjęto, że konsystencja mierzona za pomocą stożka Hagermanna powinna zawierać się w zakresie 220 – 250 mm bez oznak segregacji / osiadania składników oraz bez widocznych oznak odsączania wody. Przewidziano także badania właściwości mechanicznych stwardniałych materiałów poprzez oznaczenie rozwoju wytrzymałości na ściskanie i zginanie w czasie od 7 do 180 dni dojrzewania. Dodatkowo w ramach dalszych sprawdzeń zaplanowano badania zmian liniowych badanych w czasie 0-165 h w rynnach skurczowych (Schleibinger shrinkage drain), a także badania przyczepności metodą pull-off zgodnie z normą PN-EN 1542.

7.3 Założenia recepturowe

Recepturę na samorozlewny podkład podłogowy (SLS) opracowano przyjmując proporcje objętościowe składników według tab. 35, a skład mieszanek kruszywowych z oznaczeniem składnika i serii w tab. 36.

Tabela 35. Proporcje objętościowe składników zaprojektowanej receptury

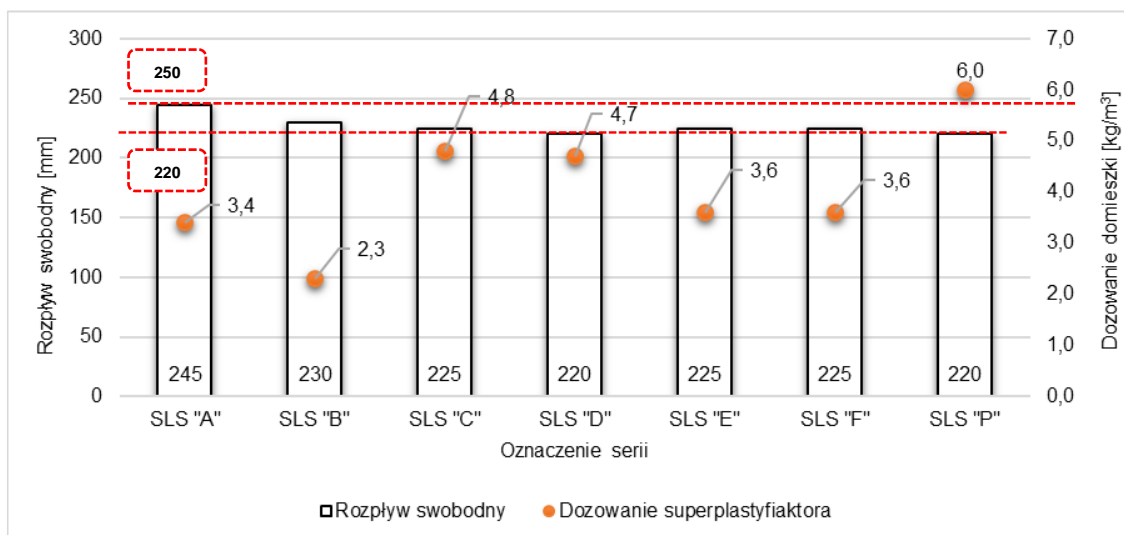
Cement	1,0
Kruszywo drobne 0-2 mm	2,8
Kruszywo grube do 8 mm	0,95
Woda	1,4
Superplastyfikator	dozowanie do uzyskania zakładanej konsystencji

Tabela 36. Opis kompozycji receptur przedstawiających udział objętościowy kruszyw

Oznaczenie serii	Skład mieszanki kruszywowej [%] - objętościowo							
	Piasek	Żwir	Liapor	Certyd	UCLA_MPŻ	UCLA_FA	UCLA_ssFA	PET
	kruszywo naturalne	kruszywo naturalne	kruszywo sztuczne keramzytowe	kruszywo sztuczne popieloporytowe	kruszywo sztuczne ultrakompozytowe			sztuczne
SLS "A"	75%	25%	-	-	-	-	-	-
SLS "B"	75%	-	25%	-	-	-	-	-
SLS "C"	75%	-	-	25%	-	-	-	-
SLS "D"	75%	-	-	-	25%	-	-	-
SLS "E"	75%	-	-	-	-	25%	-	-
SLS "F"	75%	-	-	-	-	-	25%	-
SLS "P"	75%	-	-	-	-	-	-	25%

7.4 Wyniki podstawowych badań wraz z analizą

Badania zaprojektowanych mieszanek płynnych podkładów podłogowych w zakresie cech reologicznych wyrażonych konsystencją badaną za pomocą rozplywu swobodnego przy użyciu stożka Hagermanna przeprowadzona po 5 minutach od zakończenia procesu mieszania.



Rysunek 86. Graficzne przedstawienie wyników badań konsystencji oraz poziomu dozowania superplastyfikatora

Wyniki w formie graficznej w odniesieniu do potrzebnej ilości superplastyfikatora na bazie eterów polikarboksylianowych oraz minimalnej wartości dla kryterium akceptacji mieszanki zaprezentowano na rys. 86.

Zakres dozowania domieszki upłynniającej w ilości niezbędnej do uzyskania przez mieszankę wartości z akceptowalnego zakresu swobodnego rozptyłu był różny i zależał od rodzaju zastosowanego kruszywa grubego. Najmniej domieszki do uzyskania wymaganej konsystencji potrzebowała mieszanka wykonana na kruszywie keramzytowym (2,3 kg/m³) ze względu na efekt „łożyskowania” w mieszance spowodowany prawie idealnym kulistym kształtem ziaren keramzytu oraz nie rozwiniętej powierzchni ziarna (tekstura). Najwięcej domieszki potrzebowała seria wykonana na płatkach PET (6,0 kg/m³). Dodatkowo przeprowadzono ocenę makroskopową wykonanych serii mieszanek pod kątem homogenizacji składników, szybkości rozlewności mieszanki, tendencji do segregacji kruszywa oraz odsączenia wody. Wizualny aspekt tej analizy zaprezentowano w tab. 37.

Na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie oceniane mieszanki charakteryzowały się dobrą spójnością i homogenizacją składników. Obserwacje krawędzi mieszanki po zakończeniu badania rozptyłu swobodnego nie wykazały w żadnym przypadku oznak odsączenia wody lub zjawiska segregacji.

Tabela 37. Wygląd samorozlewnych mieszanek wykonanych na różnych kruszywach

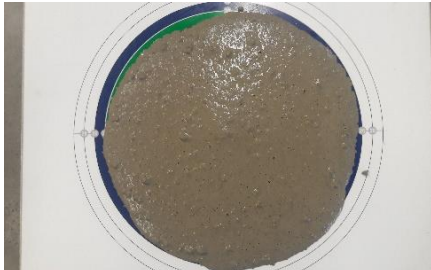
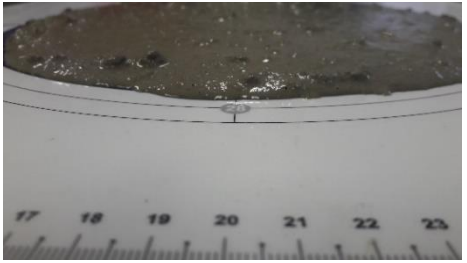

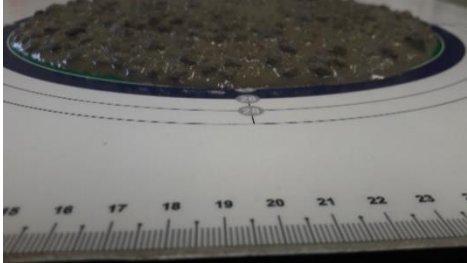
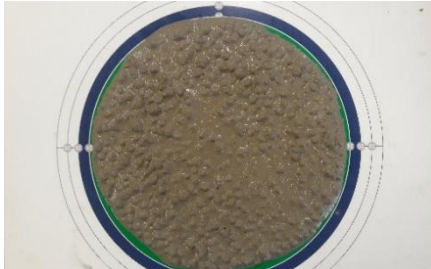
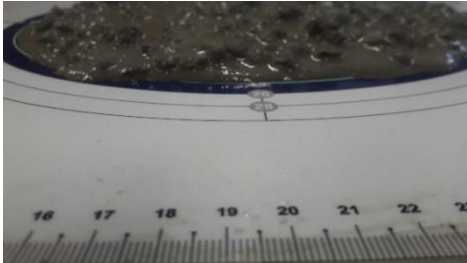
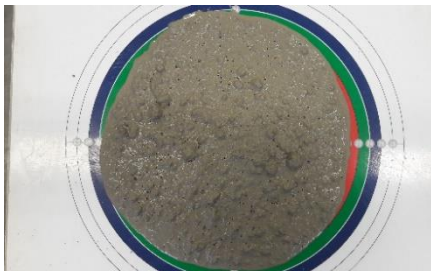
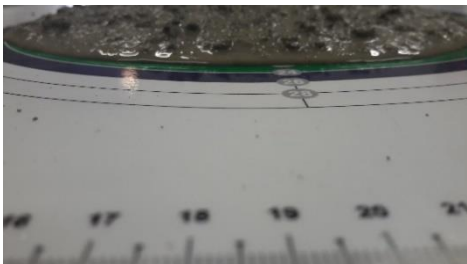
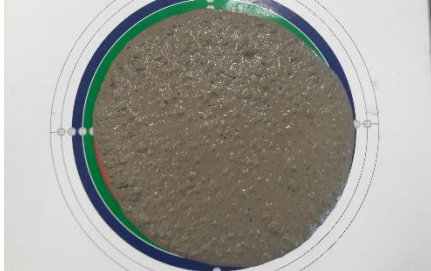
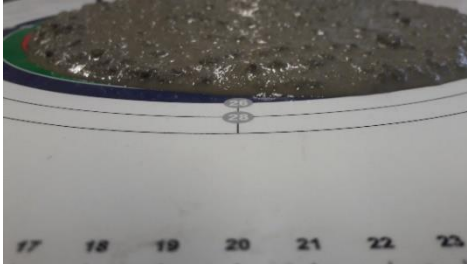
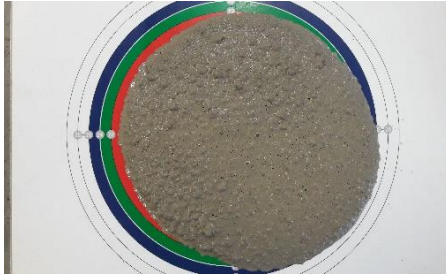
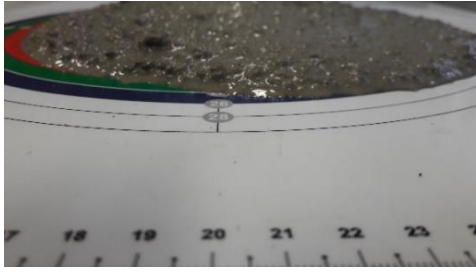
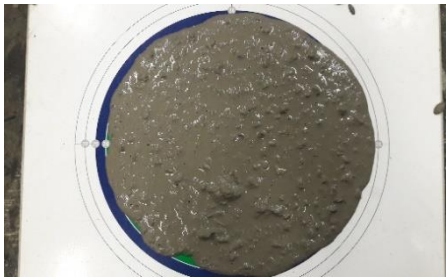
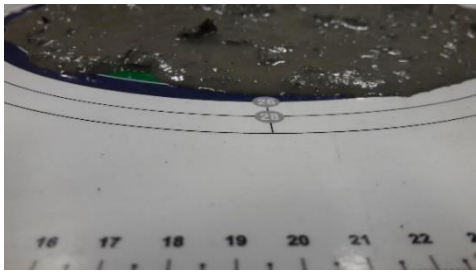
Oznaczenie serii	Pomiar średnicy rozplywu swobodnego	Kontrola krawędzi po rozplywie mieszanki
SLS "A"		
SLS "B"		
SLS "C"		
SLS "D"		
SLS "E"		

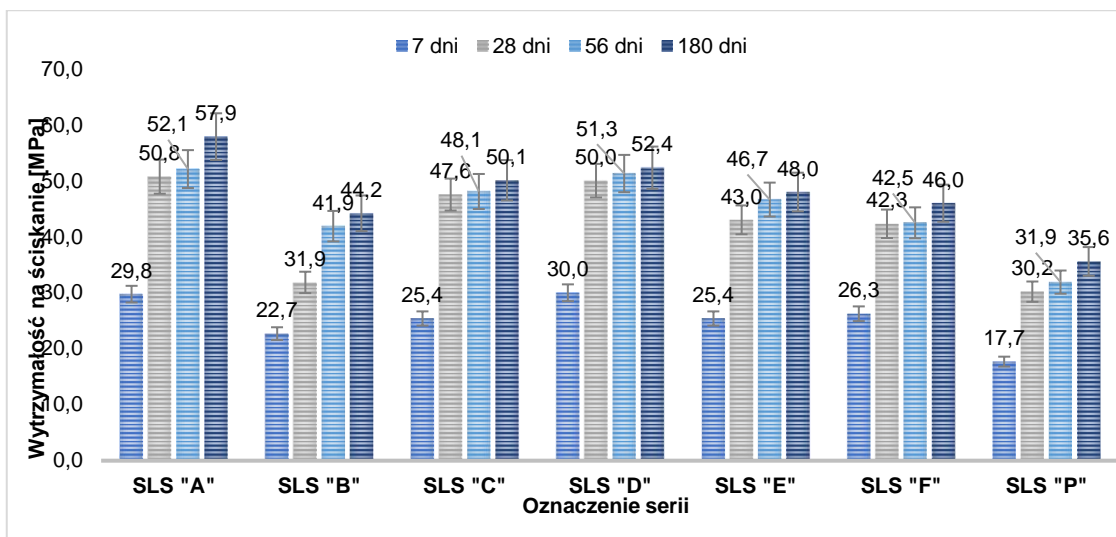
Tabela 37 c.d. Wygląd samorozlewnych mieszanek wykonanych na różnych kruszywach

Oznaczenie serii	Pomiar średnicy rozplywu swobodnego	Kontrola krawędzi po rozplywie mieszanki
SLS "F"		
SLS "P"		

Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie przeprowadzono na znormalizowanych próbkach do badania tego typu materiałów czyli beleczkach o wymiarach 40x40x160 po 7, 28, 56, 90 i 180 dniach dojrzewania w warunkach normowych zgodnie z normą na pobieranie, wykonywanie i przechowywanie próbek do badań podkładów podłogowych PN-EN 13892-1.

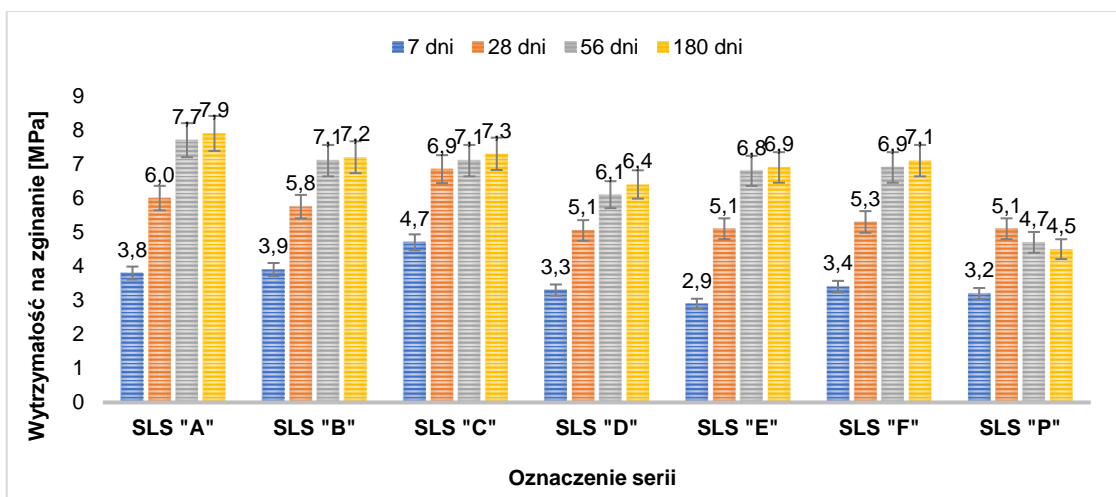
Graficzne zestawienie wyników z zaznaczonym błędem badawczym zaprezentowano dla wytrzymałości na ściskanie na rys. 87, a dla wytrzymałości na zginanie na rys. 88.

Analizując uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie można zaobserwować stały rozwój wytrzymałości w czasie (nawet do 180 dnia) wytworzonych kompozytów cementowych spowodowany przede wszystkim rodzajem zastosowanego cementu. Cement hutniczy ze względu na swój skład (żużel wielkopiecowy) charakteryzuje się tym, że dojrzałość wykonanych przy jego użyciu kompozytów cechuje narastanie wytrzymałości oraz szczelności matrycy cementowej w czasie, w wyniku dodatkowych reakcji hydraulicznych i pucolanowych (Chłądzyński i in., 2008), (Kurdowski 2010).



Rysunek 87. Zestawienie wyników wytrzymałości na ściskanie

Najwyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie w każdym terminie badawczym uzyskano dla receptury wykonanej na żwirze naturalnym i tak odpowiednio dla 28 dniowej różnica wyniosła w zależności od rodzaju innego kruszywa od 1% dla UCLA_MPŻ do 40% płatków PET, natomiast dla 180 dni dojrzewania różnica wyniosła 13% do 24% dla kruszyw spiekanych i wypalanych (rynkowych) oraz w zależności od rodzaju wypełniacza mineralnego w kruszywach kompozytowych od 10% do 21%. Niezmiennie tendencja dotycząc obniżenia wytrzymałości przy zastosowaniu płatków PET dla wyników wytrzymałości oznaczonej po 180 dniach została podtrzymana i wyniosła 39%.



Rysunek 88. Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie

Oceniając uzyskane wytrzymałości na zginanie można zauważyć podobną tendencję różnic wyników uzyskanych dla poszczególnych serii. W porównaniu do rozwoju wytrzymałości na ściskanie dla większości serii zauważalny jest efekt „wypłaszczenia” narastania wytrzymałości zginanie z czasem między 56, a 180 dniem dojrzewania.

Jest to spowodowane „wyczerpaniem” wytrzymałości kruszywa i zdolnością warstwy stykowej kruszywo-zaprawa do przenoszenia naprężeń rozciągających. Porównując wyniki uzyskane po 28 dniach tylko kompozyt cementowy wykonany na keramzycie charakteryzował się podobnymi właściwościami mechanicznymi jak wykonany na żwirach naturalnych, a wykonany na kruszywie popiołorytowym przewyższał referencję o 14%. Różnica w stosunku do referencyjnego uzyskana na kruszywach ultrakompozytowych oscylowała w przedziale 12%-16%. Dla wyników uzyskanych po 180 dniach dojrzewania obserwowany jest znaczny przyrost wytrzymałości na zginanie w kompozytach wykonanych na kruszywach UCLA w stosunku do referencji na żwirach naturalnych osiągając poziom niższy jedynie o 10% do 13%.

W przypadku kompozytów cementowych gdzie funkcję kruszywa grubego pełniły płatki z odpadowego politereftalanu etylenu zaobserwowano obniżenie wytrzymałości w stosunku do 28 dniowej odpowiednio o 8% dla wyników po 56 dniach i 12% dla wyników po 180 dniach. Takie zjawisko można zinterpretować jako potwierdzenie negatywnych skutków reakcji hydrolizy PET w środowisku alkalicznym opisanej we wcześniejszych rozdziałach. Jednakże zaobserwowana na wynikach redukcja wytrzymałości na zginanie w czasie była znaczna w porównaniu do poziomu pH pochodzącego od zaczynu wykonanego na cemencie hutniczym, którego odczyn zasadowy jest nieco niższy i według badań autora wynosi 11,0-11,5. Takie zachowanie kompozytu betonowego przewidzianego do pracy w elementach pełniących funkcję podkładu podłogowego jest nieakceptowalne z punktu widzenia trwałości.

Tabela 38. Wygląd przekroju beleczek po badaniu wytrzymałości na zginanie


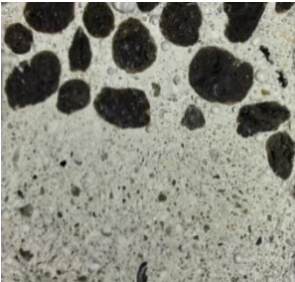



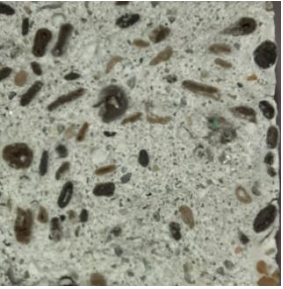
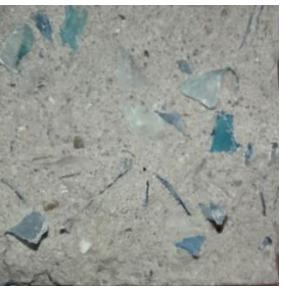
Oznaczenie serii	Widok przełomu belki po badaniu wytrzymałości na zginanie
SLS "A"	
SLS "B"	

Tabela 38 c.d. Wygląd przekroju beleczek po badaniu wytrzymałości na zginanie

Oznaczenie serii	Widok przełomu belki po badaniu wytrzymałości na zginanie
SLS "C"	
SLS "D"	
SLS "E"	
SLS "F"	
SLS "P"	

Oceniając przełomy próbek belkowych poddanych badaniu wytrzymałości na zginanie pod kątem równomierności rozłożenia ziaren kruszywa w całej objętości próbki można stwierdzić, że:

- w kompozycie SLS "B" wykonanym na kruszywie keramzytowym widoczne rozłożenie ziaren kruszywa przy powierzchni świadczy o zjawisku wypływania kruszywa ze względu na niską gęstość ziaren,
- w kompozycie SLS "P" wykonanym przy zastosowaniu płatków PET widoczne utworzone skupiska płatków i brak równomiernego rozłożenia w przekroju.

Na podstawie uzyskanych wyników badań właściwości mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie i zginanie) po 28 dniach wykonane kompozyty cementowe przeznaczone do aplikacji jako podkłady podłogowe można zakwalifikować do następujących klas według normy PN-EN 13813 – tab.39.

Tabela 39. Ocena i klasyfikacja badanych podkładów podłogowych

Oznaczenie serii	Klasa podkładu podłogowego na podstawie uzyskanych wyników po 28 dniach
SLS "A"	C50/F6
SLS "B"	C30/F5
SLS "C"	C40/F6
SLS "D"	C50/F5
SLS "E"	C40/F5
SLS "F"	C40/F5
SLS "P"	C30/F5

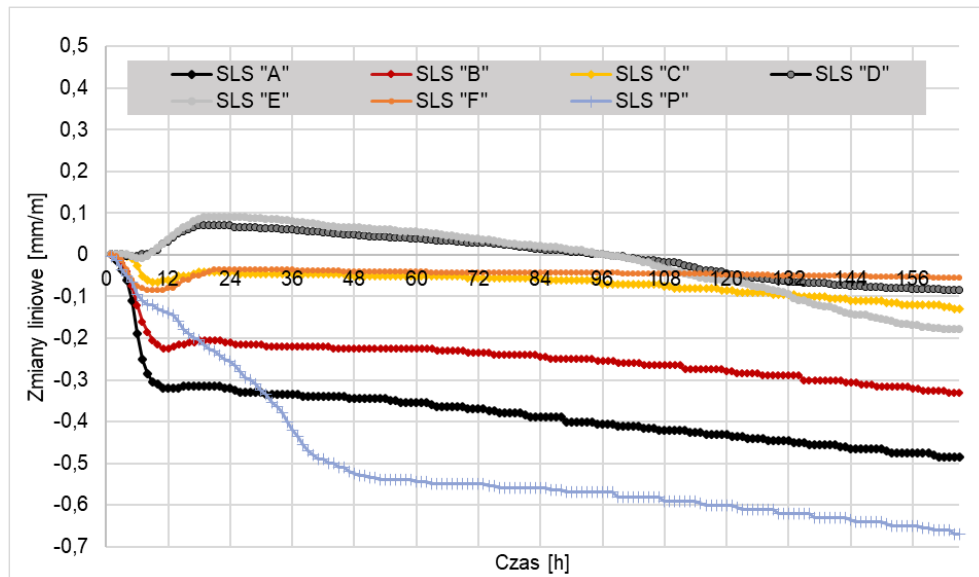
7.5 Wyniki wykonanych badań dodatkowych wraz z komentarzami

Płynne podkłady podłogowe na bazie cementu to materiały w którym istotną rolę odgrywają zjawiska związane ze skurczem autogenicznym i skurczem plastycznym, a dalszym okresie dojrzewanie ze skurczem pochodzącym z nierównomiernego wysychania materiału w całej objętości / grubości warstw. Dlatego jedną z głównych cech, co prawda nieznormalizowanych, ale niezwykle użytecznych z punktu widzenia właściwości konstrukcji podkładu podłogowego jest wartość skurczu liniowego. W przypadku projektu badania przeprowadzono na rynnach skurczowych Schleibinger mierzących zmiany liniowe od momentu wypełnienia rynny ciekłym materiałem – według austriackiej normy OENORM B 3329:2009-06-01 (rys. 89).



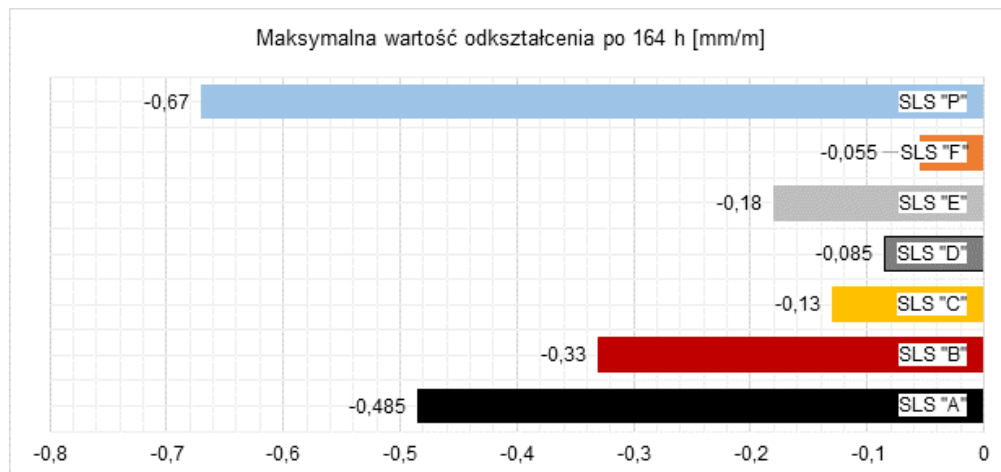
Rysunek 89. Rynna do badania zjawisk skurczowych kompozytów cementowych. (<http://www.schleibinger.com>)

Zmiany liniowe były monitorowane od najwcześniejszego stadium po wypełnieniu rynien płynną mieszanką, włączając proces wiązania i utwardzania materiałów. Zmiana długości była ciągle mierzona w osi podłużnej próbek w formach w ciągu pierwszych 164 godzin dojrzewania. Górna powierzchnia belek nie była chroniona przed wysychaniem przez cały okres badania, aby zasymulować praktykę w wykonawstwie tego typu elementów. Zmiany liniowe dla receptur cementowych podkładów podłogowych przebiegające w czasie 0-164 h w zależności od rodzaju zastosowanego kruszywa grubego zobrazowano w formie graficznej na rys. 90.



Rysunek 90. Zmiany liniowe wykonanych SLS w czasie 0-164 h

Maksymalna wartość dla zmian liniowych w czasie 0-164 h dla badanych kompozytów cementowych w zależności od zastosowanego rodzaju kruszywa grubego przedstawiono na rys.91.









Rysunek 91. Maksymalna wartość odkształcenie liniowego po 164 godzinach

Wysoka nasiąkliwość lekkich kruszyw spowodowana ich strukturalną porowatością wpływa na obniżenie modułu sprężystości kompozytów betonowych wykonanych przy ich zastosowaniu. Wydawać by się mogło, że taki materiał charakteryzuje się wyższym skurczem. Niewątpliwie tak jest, ale mówimy tutaj o skurczu całkowitym obejmującym wszystkie zjawiska odpowiadające za ten mechanizm. W przypadku wykonywania podkładów podłogowych, posadzek czy płyt o stosunkowo małych grubościach bardziej niebezpieczne wydają się zjawiska skurczowe implikujące wystąpienie skurczu plastycznego lub skurczu autogenicznego. Skurcz plastyczny wynika przede wszystkim z gwałtownego odparowania wody z powierzchni, gdy kompozyt cementowy znajduje się fазie i stanie plastycznym. Porowate kruszywo lekkie z zakumulowaną wilgocią może wpłynąć pozytywnie i ograniczyć bilans wilgotnościowy w świeżej wylewce. Natomiast skurcz autogeniczny najczęściej zachodzi wskutek odciągania wody z porów kapilarnych przez niezhydratyzowane jeszcze ziarna cementu i następuje w wyniku zjawiska samoosuszania betonu (Bentur i in., 2001), (Bentz D., 2009), (Bogucka i in., 1995), (Lo i in., 2008) i (Cusson i in., 2008). Szczególnie niebezpieczny jest w elementach, gdzie może zachodzić zjawisko nierównomiernego wiązania wilgoci w różnych warstwach. Tutaj z pomocą może przyjść właściwość porowatych kruszyw lekkich zapewniających pielęgnacją wewnętrzną w całej objętości betonu. Dlatego zidentyfikowany skurcz autogeniczny jest w takich rozwiązaniach niższy, ponieważ taki kompozyt cementowy wykazuje się większą odpornością na zmieniające się warunki temperaturowo-wilgotnościowe w całej objętości. Analizując uzyskane wyniki zmian liniowych można postawić tezę, że zastosowania porowatych kruszyw lekkich w płynnych mieszankach z przeznaczeniem na podkłady podłogowe redukuje skurcz badany w czasie 164 godzin w stosunku do klasycznych rozwiązań opartych ma kruszywach naturalnych od 32% do aż 89%.

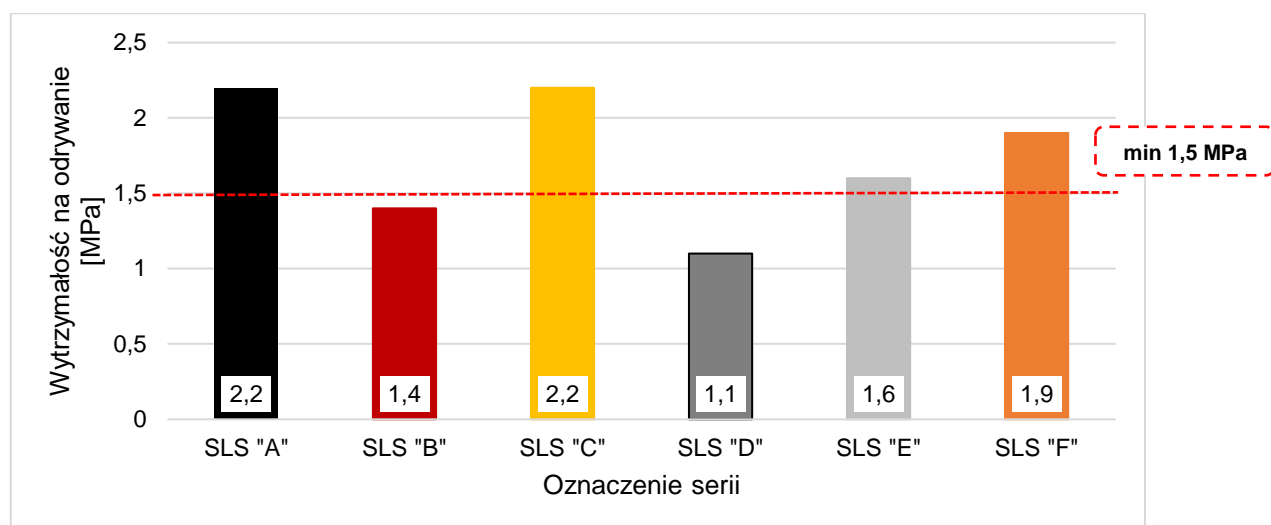
Jednocześnie serie SLS „D” i SLA „E” wykazały nieznaczną ekspansję (max 0,1 mm/m) w czasie do 120, a serie SLS „C” i SLS „D” praktycznie brak zmian liniowych w badanym przedziale czasowym. Jednym z ważnych parametrów podkładów podłogowych jest wytrzymałość materiału na odrywanie badana metodą pull – off.

Co prawda nie jest to wartość określona w normie PN-EN 13813 na podkłady podłogowe, lecz jest to parametr bardzo często określający lub pomocniczy dla wykonawców układających na takich podkładach podłogi np. parkiety, płytki gresowe, płyty ceramiczne wielkoformatowe czy też kamienne podłogi. Nieoficjalną wartością, która uznawana jest jako wartość charakteryzująca podkład jako przydatny i właściwy pod każdą z wymienionych technologii to wartość wytrzymałości na odrywanie min. 1,5 MPa. Oznaczenie wytrzymałości na odrywanie metodą pull-off wykonano na przygotowanych próbkach sześciennych po uprzednim przygotowaniu powierzchni.

Tabela 40. Sposoby przygotowania próbek i widok próbek do badań pull-off

Oznaczenie serii	Opis sposobu przygotowania powierzchni i użytych materiałów	Widok powierzchni próbek przed i po szlifowaniu
SLS „A”	Delikatne szlifowanie papierem „24”	
SLS „B”	Konieczność zeszlifowania tarczą diamentową ok. 5 mm grubości	
SLS „C”	Konieczność zeszlifowania tarczą diamentową ok. 2-3mm grubości	
SLS „D”	Konieczność zeszlifowania tarczą diamentową ok. 2-3mm grubości	
SLS „E”	Konieczność zeszlifowania tarczą diamentową ok. 2-3mm grubości	
SLS „F”	Konieczność zeszlifowania tarczą diamentową ok. 2-3mm grubości	

W zależności od rodzaju użytego kruszywa grubego przygotowanie powierzchni do badania pull-off wymagało innej technologii szlifowania oraz wykorzystania innych materiałów ściernych. Informacje o tym procesie zestawiono w tablicy wraz widokiem próbek przygotowanych do badania zaprezentowano w tablicy 40. Ze względu na brak możliwości przygotowania powierzchni próbki do badań dla serii SLS „P” próbka kompozytu cementowego wykonanego przy zastosowaniu płatków PET nie została poddana badaniu wytrzymałości na odrywanie. Wyniki badań oznaczonej wytrzymałości na odrywanie wskazują, że tylko cztery z badanych sześciu materiałów podłogowych spełniło umowną graniczną wartość 1,5 MPa. Dwa podkłady podłogowe wykonane na kruszywie keramzytowym oraz kruszywie UCLA_MPŻ nie uzyskały tej wartości (rys.92).

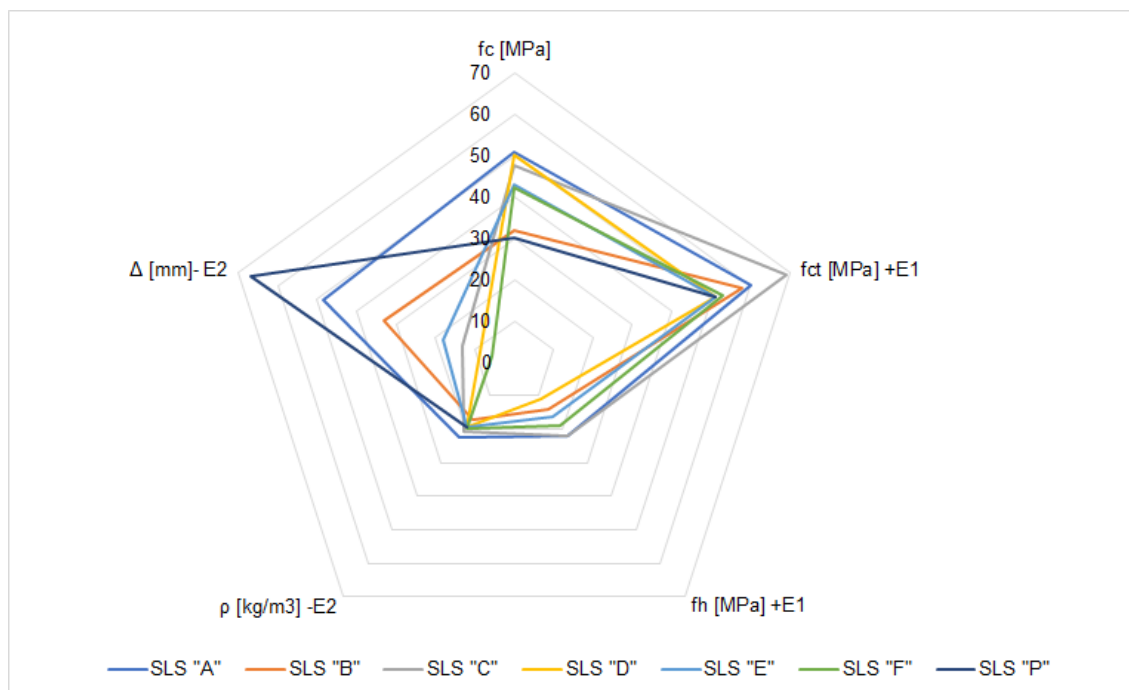


Rysunek 92. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na odrywanie

Zjawisko to można wytłumaczyć jedynie najbardziej ze wszystkich kulistym kształtem ziaren tych kruszyw co w połączeniu z obniżoną przyczepnością do zaprawy przy powierzchni próbki mogło wpłynąć na niższą wytrzymałość na odrywanie strefy przypowierzchniowej.

7.6 Wnioski z przeprowadzonych badań SLS

Dla wykonanych płynnych podkładów podłogowych SLS przeprowadzone analizę uzyskanego zbioru wyników badań włączając wyniki badań uzyskane dla świeżej mieszanki, badania zmian liniowych twardniejącego i dojrzewającego materiału oraz wyniki badań właściwości fizycznych (gęstość) oraz mechanicznych (wytrzymałości na ścislenie, zginanie oraz odrywanie). Zebrane wyniki zestawiono w formie wykresu radarowego (rys. 93).



Rysunek 93. Zbiór ocenianych właściwości podkładów podłogowych

Każdy z analizowanych przypadków charakteryzował się innymi właściwościami, ale można wyodrębnić grupy rozwiązań charakteryzujące się najwyższą wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach dojrzewania – SLS „A”, SLS „C”, SLS „D”, SLS „E” i SLS „F” – gdzie ten parametry mieścił się w przedziale 40-50 MPa. Dla wytrzymałości na zginanie wynikiem odstającym od pozostałych mieszczących się w przedziale 5,0 – 6,0 MPa, był wyniki uzyskany na kruszywie popiołoporytowym Certyd (SLS „C”).

Z kolei dla wytrzymałości na odrywanie wyodrębniono dwie grupy kompozytów – SLS „A” i SLS „C” gdzie wytrzymałość na odrywanie przekroczyła 2,0 MPa, oraz pozostałe, gdzie uzyskano wyniki poniżej 1,5 MPa, z wyjątkiem SLS „F”. Oceny wyników oznaczeń gęstości stwardniałych kompozytów nie można rozpatrywać bez uwzględnienia napowietrzenia mieszanki, gęstości zastosowanych kruszyw, ale także bez uwzględnienia zależności wytrzymałości na ściskanie od tego parametru. W tym przypadku dokładnie widać, że wytrzymałość na ściskanie jest w dużej mierze pochodną gęstości, choć dla wyników uzyskanych dla składu SLS „D” widać, że niższa gęstość nie wpłynęła negatywnie na obniżenie wytrzymałości na ściskanie. W tym przypadku większe znaczenie wydają się mieć cechy kruszywa kompozytowego związane z uziarnieniem (nieco więcej frakcji 4-8 mm) oraz rozwiniętą powierzchnią ziarna polepszającą warstwę kontaktową z zaczynem cementowym. W przypadku oceny podatności kompozytów na zmiany liniowe wyraźnie zaznacza się wpływ rodzaju kruszywa i jego chłonności wody wyrażonej nasiąkliwością WA.

Użycie nieprzetworzonych, czystych płatków PET jako zamiennika kruszywa grubego w mieszankach betonów samozagęszczalnych / samorozlewnych powoduje obniżenie właściwości mechanicznych dla tego typu stwardniałych kompozytów (Sadrmontazi i in., 2015) nawet o 48% w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Głównym powodem jest według autora zmniejszenie przyczepności zaczyn cementowy powierzchnia płatka. Dla kruszyw o niskiej nasiąkliwości czyli żwiru naturalnego oraz płatków PET zmiany liniowe osiągnęły najwyższe wartości. Mieszanki podłogowe wykonane na kruszywach kompozytowych oraz kruszywie popiołoporytowym charakteryzowały się nieznacznymi zmianami liniowymi w okresie badania (poniżej 0,2 mm/m). W przypadku kruszywa keramzytowego zmiany są wyższe ze względu na zaobserwowane zjawisko wypływania kruszywa na powierzchnię wylanych elementów. Biorąc pod uwagę analizę całości uzyskanych wyników w formie zbioru właściwości można postawić wniosek, że kruszywa kompozytowe UCLA jako składnik samorozlewnych podkładów podłogowych zapewniły najbardziej optymalne połączenie wszystkich analizowanych właściwości istotnych z punktu widzenia zakładanej aplikacji.

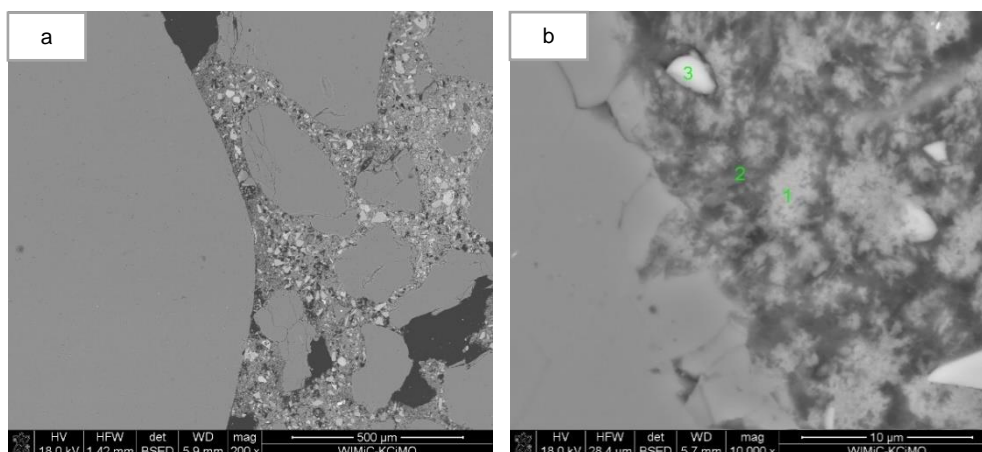
7.7 Analiza mikrostruktury stwardniałych podkładów podłogowych

Próbki stwardniałych podkładów podłogowych przechowywano przez okres 14 miesięcy w warunkach powietrzno-suchych, a więc w takich jak może być eksploatowany podkład podłogowy. Następnie dla próbek przeprowadzono analizę mikrostruktury z wykorzystaniem metody analizy elektronowej mikroskopii skaningowej SEM z mikroanalizą składu pierwiastkowego EDS. Badania zostały wykonane przez zespół badawczy z Katedry Technologii Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Zgodnie z przedstawionym raportem (nr umowy AGH: 6.6.160.982), analizę SEM/SDE wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego NOVA NANO SEM 200 firmy FEI EUROPE COMPANY, współpracującego z analizatorem składu pierwiastkowego EDAX EDS, w oparciu o próbki przygotowane metodą szlifowania (na tzw. zgładach). Przygotowane próbki bezpośrednio przed analizą pokryto węglem w napyłarce próżniowej celem umożliwienia odprowadzania ładunku elektrycznego od strumienia elektronów. Wynikiem badań mikrostruktury stwardniałych próbek podkładów podłogowych są obrazy mikroskopowe uzyskane przy różnej wielkości powiększenia oraz wyniki analizy EDS w naniesionych na poszczególnych obrazach punktach.

7.7.1 Wyniki analizy seria SLS „A”

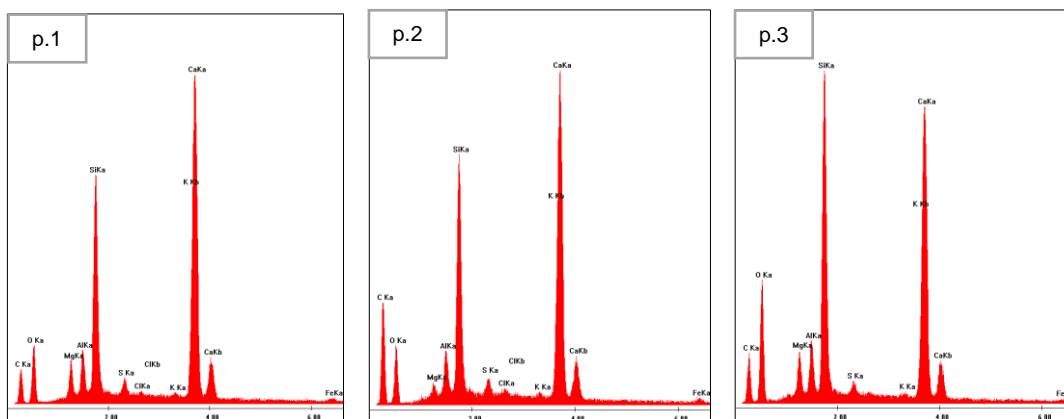
SLS „A” w obrazie mikroskopowym to beton o wysokim punkcie piaskowym z 25%-owym objętościowym udziałem kruszywa naturalnego w postaci żwiru naturalnego frakcji 2/8 mm, wykonany na spoiwie mineralnym bazującym na cemencie hutniczym CEM III/A 42,5 N bez innych dodatków mineralnych. Matryca stwardniałej zaprawy przylega ściśle do powierzchni ziaren kruszywa grubego (rys. 94a). Granica kontaktu stwardniały zaczyn – kruszywo grube jest wyraźnie zaznaczona i niczym się nie różni od granicy kontaktu stwardniały zaczyn - kruszywo drobne. W stwardniałej zaprawie widoczne są pory wielkości 50-300 μm o kształcie nieregularnym, będące prawdopodobnie pozostałością po nieusuniętych pęcherzykach powietrza powstałych w trakcie formowania i zagęszczania próbki badawczej.

Matryca stwardniałego zaczynu wypełniona jest licznymi ziarnami tu jasnej barwy o kształcie ostrokrawędzistym (rys. 94b) i jak pokazują wyniki analizy SEM/EDS (rys. 95 p.1), są to głównie ziarna nieprzereagowanego żużla wielkopiecowego pochodzącego z cementu.



Rysunek 94. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego naturalne kruszywo grube – seria SLS „A”

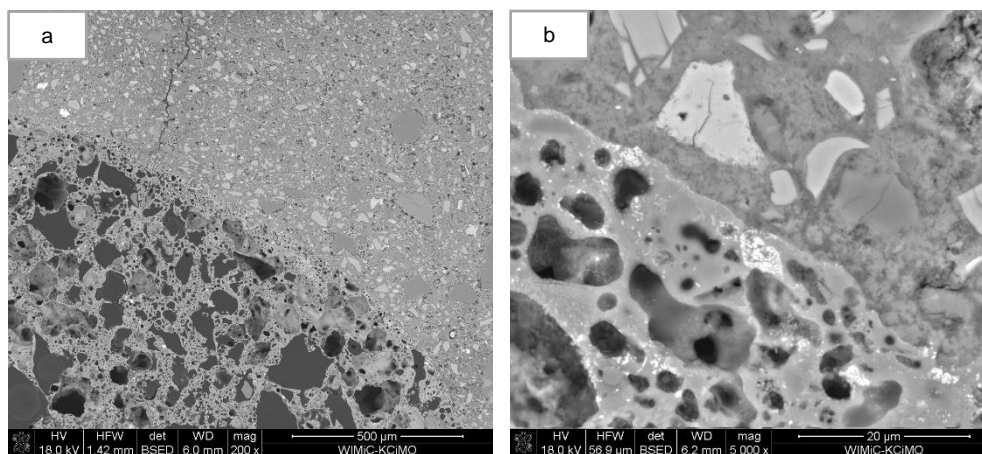
Analiza EDS (rys. 95, p. 1 i 2) wskazuje, że głównymi produktami hydratacji spoiwa cementowego są produkty submikrokryształiczne lub żelowe w postaci fazy C-S-H oraz C-A-S-H. Kryształiczne produkty hydratacji reprezentowane są przez siarczanoglinian wapnia – monosulfat (rys. 10 p.3) oraz wodorotlenek wapnia (rys. 10 p.1)



Rysunek 95. SEM zaczynu na granicy z kruszywem grubym naturalnym. EDS w p.1. i p.2 – faza C-S-H (C-A-S-H). EDS p.3. – ziarno nieprzereagowanego żuźla wielkopieczowego

7.7.2 Wyniki analizy seria SLS „B”

SLS „B” w obrazie mikroskopowym to beton z udziałem kruszywa sztucznego frakcji 4/8 mm (ceramicznego uzyskiwanego w procesie spiekania glin samopęczniających – keramzytu o nazwie handlowej Liapor), wykonany na spoiwie mineralnym bazującym na cemencie hutniczym CEM III/A 42,5 N bez innych dodatków mineralnych. Matryca stwardniałej zaprawy cementowej wykazuje oznaki dobrego powiązania do powierzchni dużych ziaren kruszywa grubego (rys.96a), a kontakt powierzchni ziarna kruszywa sztucznego z matrycą stwardniałego zaczynu cementowego odbywa się za pośrednictwem warstwy produktów hydratacji cementu grubości ok. 2-3 μm (rys. 96b).

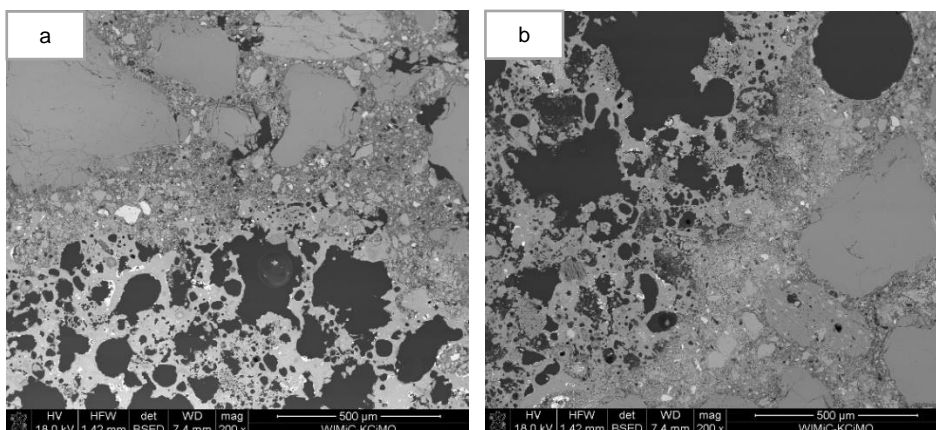


Rysunek 96. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo keramzytowe – seria SLS „B”

Z uwagi na podobieństwo mikrostruktury matrycy z widocznymi produktami hydratacji oraz ziarnami nieprzereagowanego żuźla analogicznie jak w próbce kompozytu SLS „A” nie wykonywano analiz EDS.

7.7.3 Wyniki analizy seria SLS „C”

SLS „C” w obrazie mikroskopowym, to beton z udziałem kruszywa sztucznego frakcji 4/8 mm (ceramicznego uzyskiwanego w procesie spiekania popiołów lotnych – popiołoporytu, o nazwie handlowej Certyd), wykonany na spoiwie mineralnym bazującym na cemencie hutniczym CEM III/A 42,5 N bez innych dodatków mineralnych. Matryca stwardniałej zaprawy przylega ściśle do powierzchni dużych ziaren kruszywa grubego (rys.97a). Granica kontaktu stwardniały zaczyn–kruszywo sztuczne zdaje się charakteryzować zwiększoną grubością otuliny, co może być związane z nieco większym rozwinięciem powierzchni kruszywa ceramicznego uzyskanego w procesie spiekania popiołów lotnych. Stwardniały zaczyn nie wypełnia porów w kruszywie lekkim w strefie przypowierzchniowej, o ile nie są one bezpośrednio porami otwartymi. Te ostatnie najczęściej wypełniane są zaczynem w całej objętości, zapewniając bardzo dobre fizyczne zakotwienie kruszywa w matrycy stwardniałego zaczynu cementowego (rys.97b).



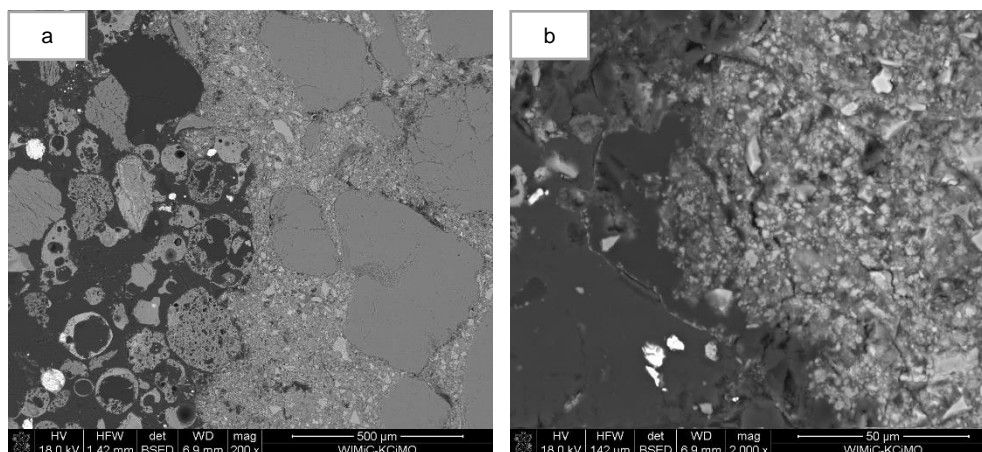
Rysunek 97. a/ SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo keramzytowe – seria SLS „C”, b/ połączenie matrycy zaprawy - zwiększony udziału zaczynu cementowego w warstwie kontaktowej

Również w tym przypadku z uwagi na podobieństwo mikrostruktury matrycy z widocznymi produktami hydratacji oraz ziarnami nieprzereagowanego żużla analogicznie jak w próbce kompozytu SLS „A” nie wykonywano analiz EDS.

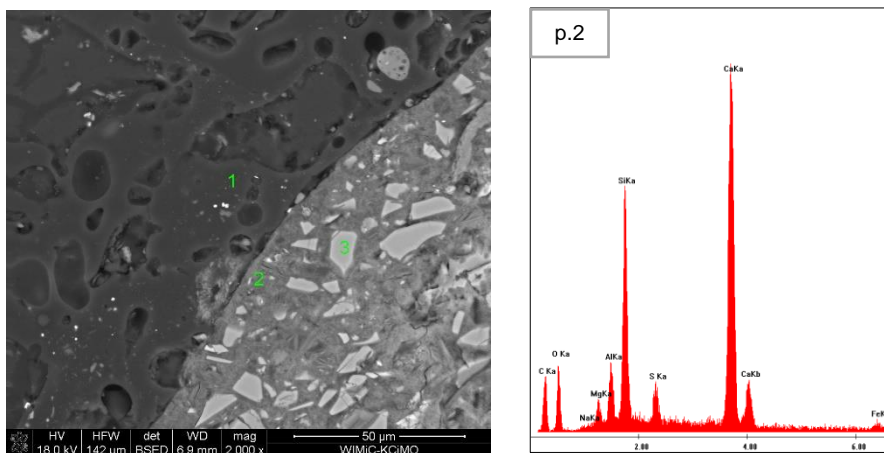
7.7.4 Wyniki analizy seria SLS „D”

SLS „D” w obrazie mikroskopowym to beton z udziałem kruszywa sztucznego frakcji 2/8 mm (lekkiego kruszywa ultrakompozytowego UCLA_MPŻ uzyskanego w procesie termicznej obróbki płatków PET z mineralnym odpadem w postaci mieszanki popiołowo-żużlowej), wykonany na spoiwie mineralnym bazującym na cemencie hutniczym CEM III/A 42,5 N bez innych dodatków mineralnych.

Matryca stwardniałej zaprawy przylega do powierzchni dużych ziaren kruszywa grubego, jednak nie tyle bezpośrednio do mineralnej fazy wzmacniającej, lecz stosunkowo często za pośrednictwem osnowy polimerowej PET pokrywającej ziarna popiołów i żużla (rys.98a). Granica kontaktu stwardniały zaczyn – kruszywo lekkie jest nieregularna w miejscach występowania na ich powierzchni ziaren >1mm niespalonego węgla pochodzącego z mieszanki popiołowo-żużlowej wielkości nawet (strata prażenia >11%). Miejsca kontaktu osnowy polimerowej ze stwardniałym zaczynem cementowym wydają się być mniej trwałe, a osnowa polimerowa wykazuje pewne zauważalne zmiany w miejscach kontaktu z zaczynem cementowym (rys.87b). Cechą charakterystyczną kruszywa ultrakompozytowego UCLA_MPŻ jest mało zwarta warstwa mineralna/wzmacniająca w strefie przypowierzchniowej dość grubej frakcji mineralnej (MPŻ) oraz duży udział w niej osnowy polimerowej, która ma w ten sposób bezpośredni kontakt ze stwardniałym zaczynem cementowym.



Rysunek 98. a/ SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo ultrakompozytowe – seria SLS „D”, b/ SEM osnowy polimerowej kruszywa ultrakompozytowego w kontakcie ze stwardniałym zaczynem cementowym



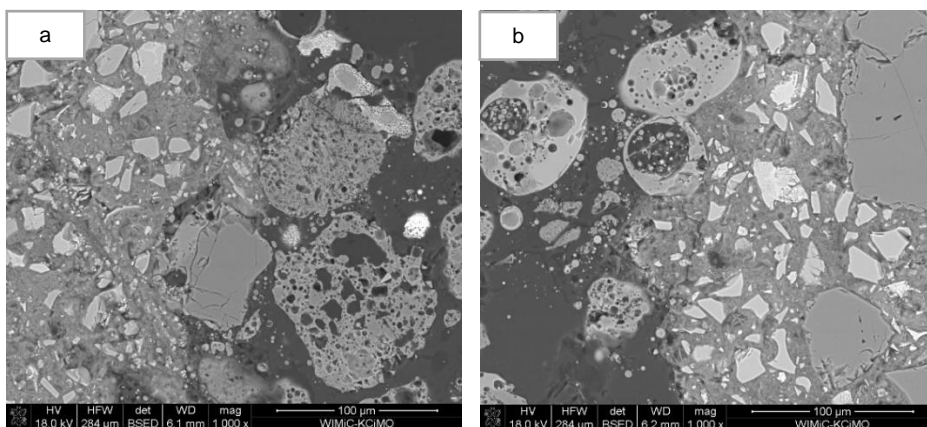
Rysunek 99. SEM warstwy kontaktowej matrycy polimerowej kruszywa ultrakompozytowego o spienionym charakterze (o porach zamkniętych) ze stwardniałym zaczynem cementowym. W p.2. faza C-S-H jako podstawowy składnik produktów hydratacji cementu

Dominującym produktem hydratacji cementu jest faza C-S-H (rys.88). Nie zidentyfikowano jednak widocznych oznak świadczących na powstanie produktów hydrolizy PET, o czym mógłby świadczyć niejednorodny i z defektami obraz warstwy kontaktowej zaczyn / ziarno kruszywa.

7.7.5 Wyniki analizy seria SLS „E”

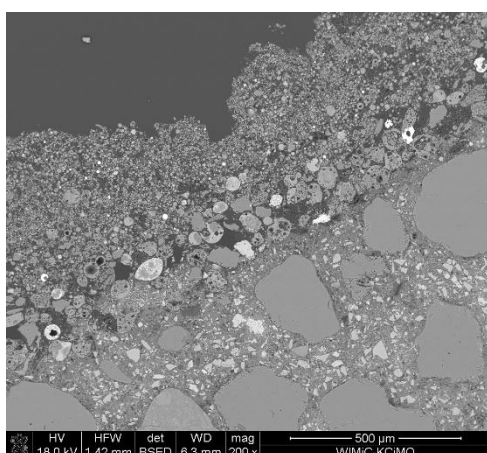
SLS „E” w obrazie mikroskopowym to beton z udziałem kruszywa sztucznego frakcji 2/8 mm (lekkiego kruszywa ultrakompozytowego UCLA_FA uzyskanego w procesie termicznej obróbki płatków PET z mineralnym odpadem w postaci mieszanki popiołowo-żuźlowej), wykonany na spoiwie mineralnym bazującym na cemencie hutniczym CEM III/A 42,5 N bez innych dodatków mineralnych. Matryca stwardniałej zaprawy przylega ściśle do powierzchni dużych ziaren kruszywa grubego (rys. 100a),

Wydaje się, że granica kontaktu stwardniały zaczyn – kruszywo lekkie jest nieregularna, zwłaszcza w miejscach występowania na ich powierzchni ziaren popiołów średnic przekraczających nawet 100 μm. Miejsca kontaktu osnowy polimerowej ze stwardniałym zaczynem cementowym wydają się mniej trwałe niż w miejscach, w których zaczyn przylega do powierzchni ziarna popiołu lotnego (rys. 100b). Co ważne, osnowa polimerowa nie wykazuje jednak zauważalnych zmian w miejscach kontaktu z zaczynem cementowym. Cechą charakterystyczną kruszywa ultrakompozytowego podobnie jak w poprzednim przypadku (UCLA_MPŻ) jest mało zwarta warstwa mineralna w strefie przypowierzchniowej oraz znaczne rozwinięcie osnowy polimerowej, która ma w ten sposób bezpośredni kontakt ze stwardniałym zaczynem cementowym (rys.100a).



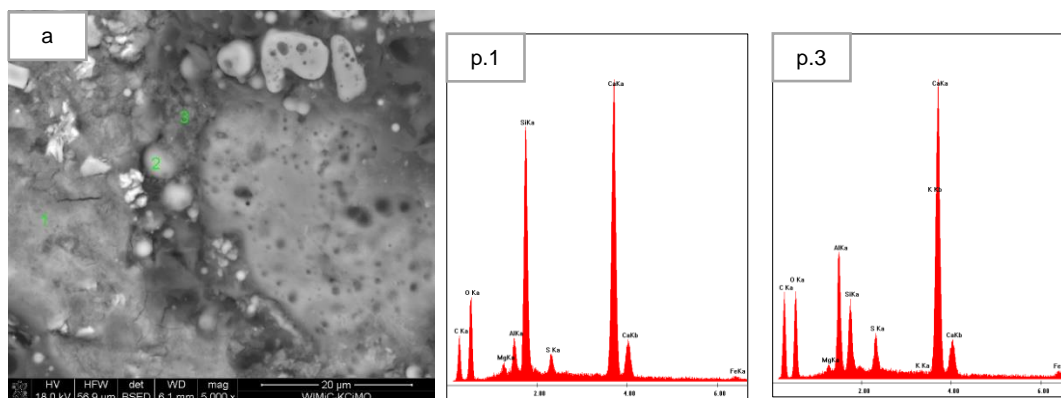
Rysunek 100. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo ultrakompozytowe – seria SLS „E”

Postępując w głąb ziaren kruszywa ultrakompozytowego uziarnienie popiołów lotnych jest zdecydowanie mniejsze (rys. 101) co świadczyć może, że drobniejsze ziarna mineralnego w trakcie procesu wytwarzania kruszywa UCLA zostają szybciej związane we wstępnej fazie procesu termicznej syntezy z płatkami PET będącej jeszcze w fazie nieprzetworzonego rdzenia.



Rysunek 101. SEM granicy kontaktowej kruszywo kompozytowe – zaprawa.

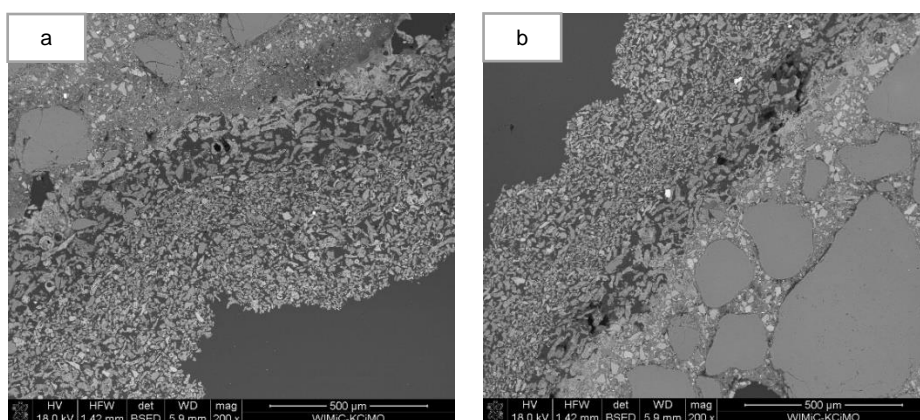
Matryca stwardniałego zaczynu cementowego wykazuje podobnie jak w poprzednich kompozytach cementowych „SLS” wysoki udział nieprzereagowanego składnika – nieregularnych ziaren granulowanego żużla wielkopieczowego. Dominującym produktem hydratacji cementu jest faza C-S-H (rys.102a, p.1) oraz uwodnione gliniany/siarczanogliniany wapnia (rys.102a, p.3).



Rysunek 102. SEM stwardniałego zaczynu na powierzchni kruszywa kompozytowego. EDS w p.1. – faza C-S-H, w p.3 – uwodnione gliniany/siarczanogliniany wapnia

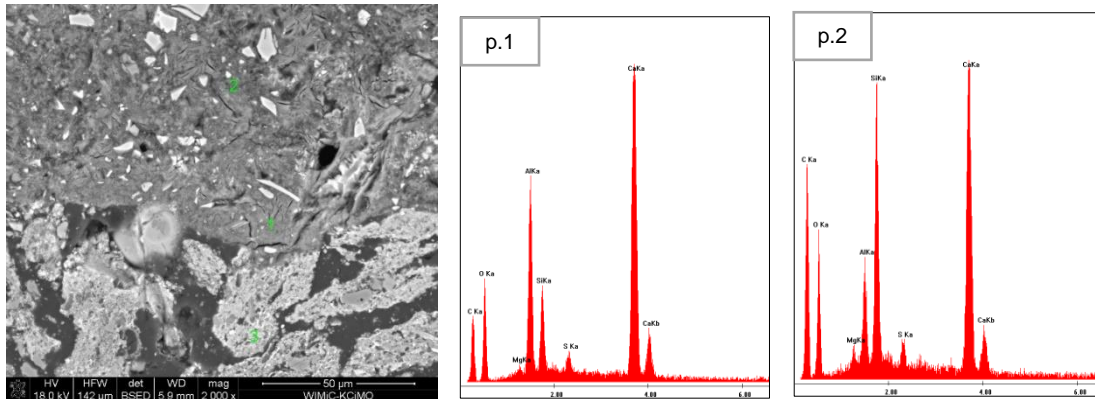
7.7.6 Wyniki analizy seria SLS „F”

SLS „F” w obrazie mikroskopowym to beton z udziałem kruszywa sztucznego frakcji 2/8 mm (lekkiego kruszywa ultrakompozytowego UCLA_ssFA uzyskanego w procesie termicznej obróbki płatków PET z mineralnym odpadem w postaci mieszanki popiołowo-żuźlowej), wykonany na spoiwie mineralnym bazującym na cemencie hutniczym CEM III/A 42,5 N bez innych dodatków mineralnych. Matryca stwardniałej zaprawy przylega ściśle do powierzchni do ziarna kruszywa ultrakompozytowego kruszywa grubego (rys. 103a i 103b). Wyraźna granica kontaktu stwardniały zaczyn – kruszywo lekkie świadczy o fizycznie dobrym połączeniu obu materiałów. Z analizy obrazów wynika, że materiał mineralny kruszywa lekkiego ma zmienne uziarnienie na grubości kompozytu – grubszy wypełniacz w strefie przypowierzchniowej i drobniejszy w odległości ok. 100 μm od powierzchni czyli jest nieco inna niż w przypadku kruszyw UCLA_MPŻ i UCLA_FA. Jest to być może powiązane z najdrobniejszym uziarnieniem tego materiału mineralnego, jakie potwierdzono badaniami rozkładu ziarnowego omówionymi w poprzednim rozdziale.



Rysunek 103. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo ultrakompozytowe UCLA_ssFA – seria SLS „F”

Matryca stwardniałego zaczynu cementowego stanowiąca 20-30 μm grubości warstwę przylegającą do powierzchni kruszywa lekkiego jest miejscami nieco zmieniona w stosunku do zaczynu okalającego ziarna piasku kwarcowego, ale nie wykazuje cech związanych z degradacją osnowy polimerowej.

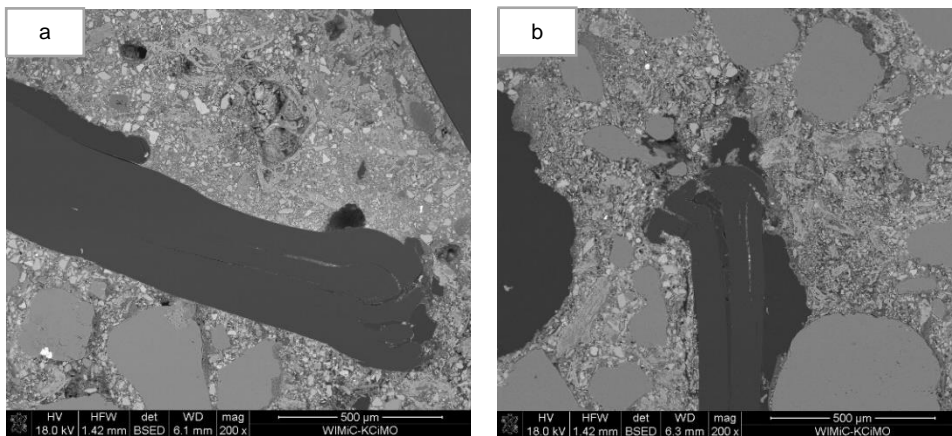


Rysunek 104. SEM strefy kontaktowej stwardniały zaczyn cementowy – ziarna popiołu na powierzchni ziarna kruszywa lekkiego kompozytowego UCLA_ssFA. EDS w p. 1. – uwodnione gliniany wapnia, p.2. – faza C-S-H lub C-A-S-H

Analiza EDS (rys. 104 p.1) wskazuje na znaczny udział uwodnionych glinianów wapnia, których udział zmniejsza się na rzecz fazy C-S-H lub C-A-S-H odległości $> 20 \mu\text{m}$ w głąb zaczynu cementowego (rys. 104 p.2).

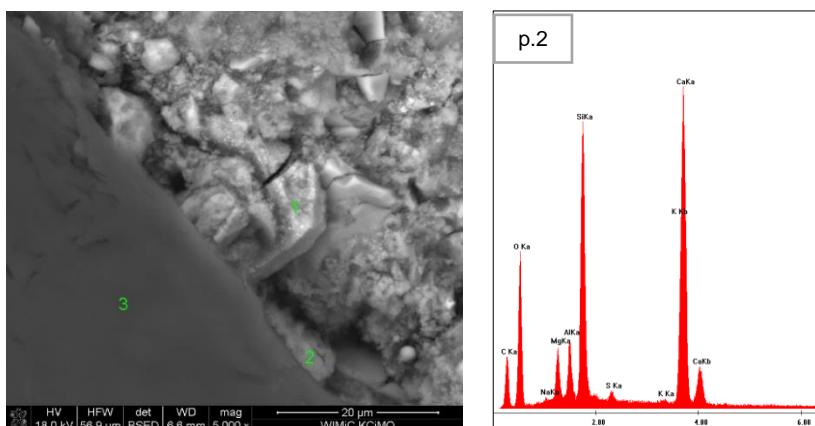
7.7.7 Wyniki analizy seria SLS „P”

SLS „P” w obrazie mikroskopowym to beton z udziałem płatków czystego, odpadowego PET pełniących rolę sztucznego kruszywa grubego, wykonany na spoiwie mineralnym bazującym na cemencie hutniczym CEM III/A 42,5 N bez innych dodatków mineralnych. Matryca stwardniałej zaprawy przylega do powierzchni płatków PET bez tworzenia się wyraźnej warstwy pośredniej tak po stronie zaczynu jak i PET. Przyleganie warstwy stwardniałego zaczynu i PET jest „pełne” na całej długości płatków (rys. 105a), jednakże końcówki płytek wykazują rozwarstwienie powodujące powstanie dodatkowych powierzchni, które nie zawsze wypełniają się zaczynem cementowym (rys.106b).



Rysunek 105. a/ SEM obrazujące fragment płatka PET w osnowie zaprawy stwardniałego zaczynu cementowego b/ SEM rozwarstwionej końcówki płatka PET z brakami w wypełnieniu powierzchni zaczynem cementowym

Co ciekawe, analiza EDS powierzchni kontaktu płatka PET z zaczynem cementowym nie wskazuje na wystąpienie korozji tego polimera w środowisku zasadowym (rys.106 p.2).



Rysunek 106. SEM granicy kontaktowej płatka PET ze stwardniałym zaczynem cementowym. EDS w p.2. - faza C-S-H

7.7.8 Wnioski po przeprowadzeniu analizy SEM/EDS

Uzyskane wyniki badań i analiz metodami SEM/EDS wykazały, że lekkie kruszywa ultrakompozytowe wykonane na bazie PET (niezależnie od wypełniacza mineralnego) zapewniają uzyskanie dobrego połączenia pomiędzy materiałem mineralnym na ich powierzchni, a matrycą z zaczynu cementowego. Użycie cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N powoduje, że nawet kontakt zaczynu z nieosłoniętą, czystą matrycą polimerową lekkich kruszyw kompozytowych, nie wpływa na zmianę jego własności, które mogłyby być przyczyną spadku jego cech użytkowych. Rodzaj użytego cementu powoduje, że w produktach hydratacji praktycznie nie identyfikuje się obecności wodorotlenku wapnia.

8.Optymalizacja procesu wytwarzania lekkiego kruszywa ultrakompozytowego

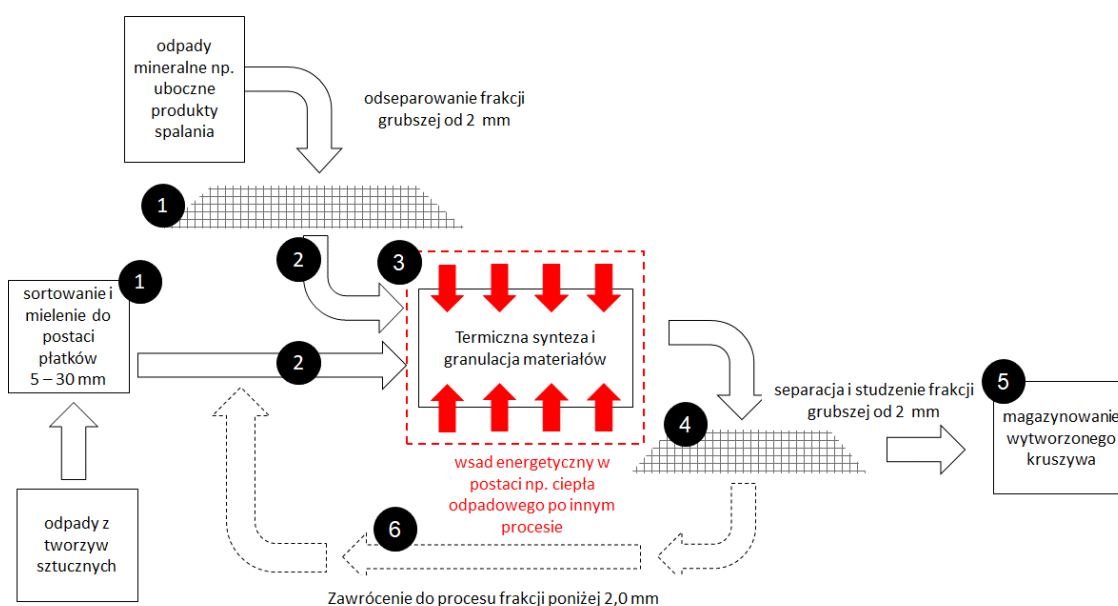
Na podstawie informacji pozyskanych w trakcie procesu wytwarzania lekkich kruszyw kompozytowych i ultrakompozytowych opisanych we wcześniejszych rozdziałach oraz po przeprowadzonej analizie właściwości wytworzonych materiałów oraz ich możliwości aplikacyjnych zaplanowano szereg zmian w przebiegu całego procesu technologicznego, których celem było:

- usprawnienie systemu wprowadzania materiału do pieca,
- zmiana sposobu dozowania materiału,
- obniżenie temperatury reakcji,
- skrócenie czasu niezbędnej do właściwej syntezy termicznej komponentów,
- zmianę sposobu efektywnego chłodzenia wytworzonych kruszyw.

Punktem wyjścia było dokładne opisanie i zmapowanie krytycznych punktów procesu i technologii wytwarzania lekkich kruszyw ultrakompozytowych (UCLA) oraz identyfikacja etapów procesu wymagających udoskonalenia. Identyfikacja obszarów pewnej nieefektywności procesu wytwarzania kruszywa kompozytowego została zidentyfikowana w kilku obszarach takich jak:

- sposób wprowadzanie materiałów do pieca,
- temperatura reakcji,
- czas trwania procesu w etapie syntezy termicznej.

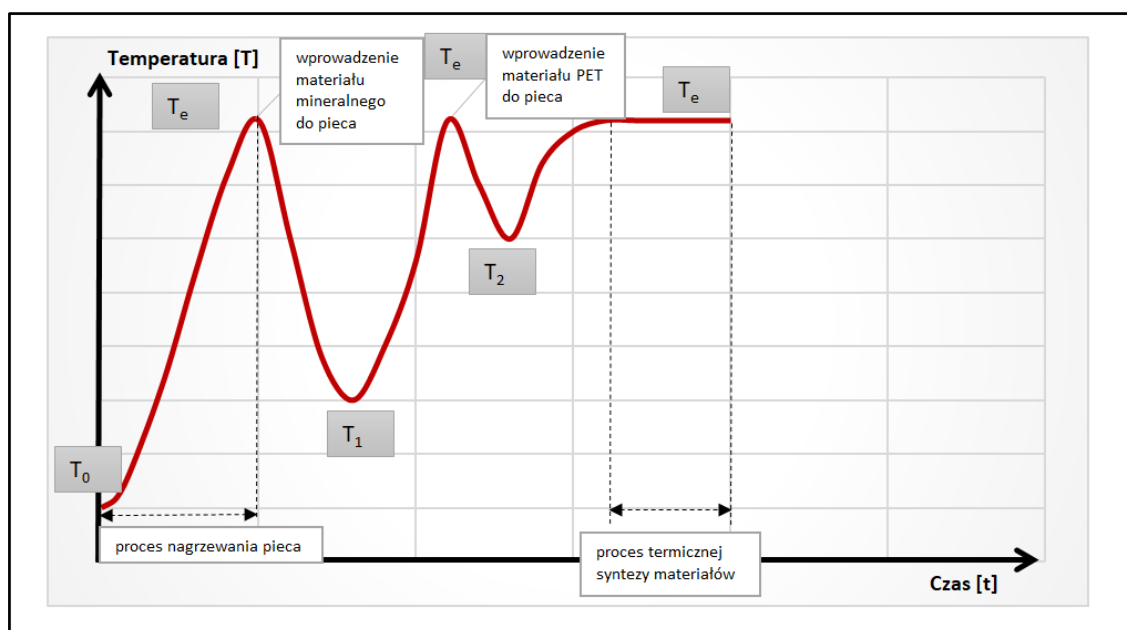
Optymalizacja procesu spowodowała skrócenie czasu wytwarzania lekkich kruszyw ultrakompozytowych przy zachowaniu analogicznych właściwości kruszyw oraz zwiększenie wydajności procesu wytwarzania mierzoną ilością wytwarzanego kruszywa w jednostce czasu.



Rysunek 107. Schemat blokowy procesu dla projektowanego sposobu wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego

Na rys. 107 został zaprezentowany schemat blokowy zmodyfikowanego procesu wytwarzania kruszywa ultrakompozytowego. Pierwszy składnik kruszywa - płatki termoplastycznego polimeru PET zostają wstępnie posortowane i rozdrobnione do płatków o wielkości 5-30 mm (1), z kolei materiał mineralny będący ubocznym produktem procesu technologicznego (w tym przypadku ubocznym produktem spalania) jest wstępnie przygotowany poprzez odseparowanie ziaren powyżej 2,0 mm na sicie (1). Kolejnym etapem jest dozowanie materiałów (2) do centrum reakcji (3). Jednakże w odróżnieniu do pierwotnej wersji procesu wytwarzania opisanej w rozdziale 6, do rozgrzanego pieca najpierw jest wprowadzony materiał mineralny, który zostaje nagrany do założonej temperatury reakcji T_e , następnie zostają wprowadzone płatki PET. Po ustalonym czasie obróbki termicznej w centrum reakcji uzyskany zostaje materiał kompozytowy w formie granulek. Materiał na wyjściu zostaje odseparowany (4) na sicie o wymiarze oczka 2,0 mm. Pozostałość na sicie zostaje schłodzona i magazynowana jako produkt finalny procesu (5), a materiał przesiany zostaje zawrócony (6) do miejsca homogenizacji i mieszania z płatkami PET i czystym materiałem mineralnym.

Poglądowy wykres zmian temperatury w funkcji czasu w poszczególnych etapach procesu w funkcji czasu i temperatury przedstawiono w formie graficznej na rys. 108.



Rysunek 108. Zmiany temperatur w funkcji czasu w zależności od etapu procesu

Gdzie:

T_0 – temperatura wejściowa = temperatura otoczenia

T_e – ustalona temperatura eksperymentu (reakcji)

T_1 – temperatura w piecu po wprowadzeniu materiału mineralnego

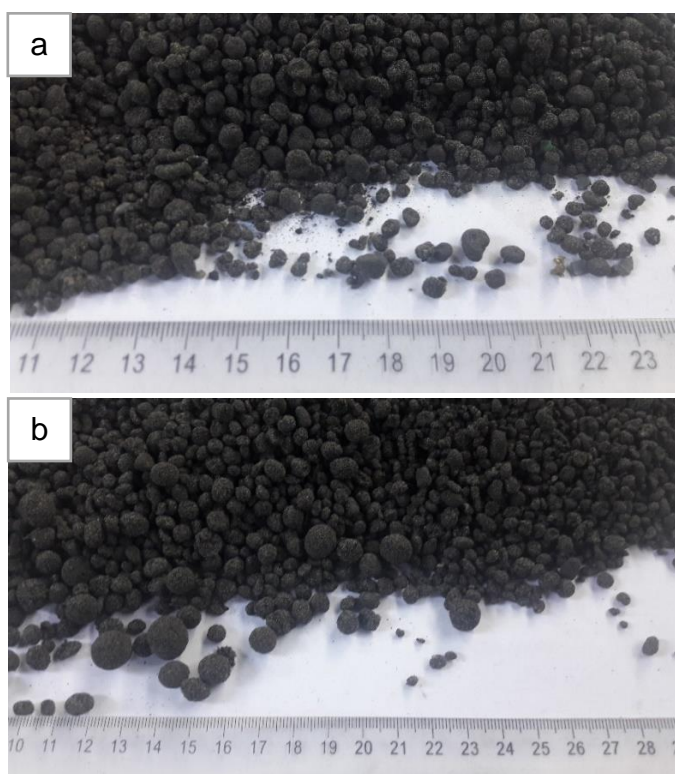
T_2 – temperatura w piecu po wprowadzeniu rozdrobnionego PET w postaci płatków

8.1 Ocena skuteczności modyfikacji metody wytworzenia kruszyw UCLA

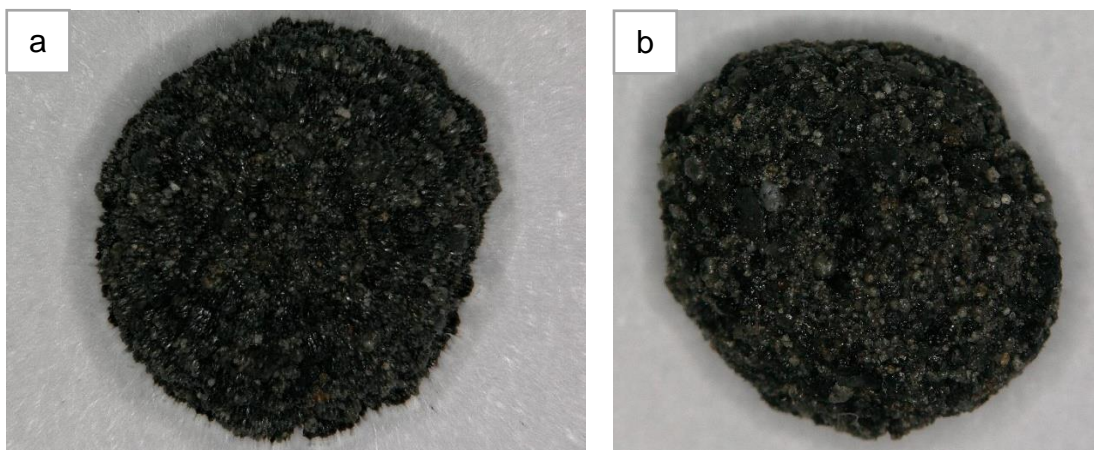
Dla porównania efektywności zmian przeprowadzonych w procesie wytwarzania i modyfikacji technologii wytwarzania, zostały przeanalizowane właściwości lekkich kruszyw ultrakompozytowych wykonanych na tych samych materiałach czyli:

- mieszance popiołowo-żużlowej wykorzystanej po odseparowaniu frakcji powyżej 2 mm – pochodzącej z tej samej partii co w eksperymencie poprzednim
- rozdrobnionym PET w postaci płatków z tego samego źródła co w eksperymencie poprzednim.

W pierwszej kolejności przeprowadzono ocenę makroskopową wytworzonych kruszyw UCLA w zmodyfikowanym procesie, której celem było porównanie wizualnych aspektów ziaren kruszywa (wymiar, kształt, makrostruktura) w odniesieniu do ziaren kruszywa UCLA_MPŻ otrzymanego w pierwotnym procesie produkcyjnym (rys.109 i rys.110).



Rysunek 109. Wygląd kruszywa UCLA wytworzonego metodą 1 (a) oraz metodą zmodyfikowaną (b)



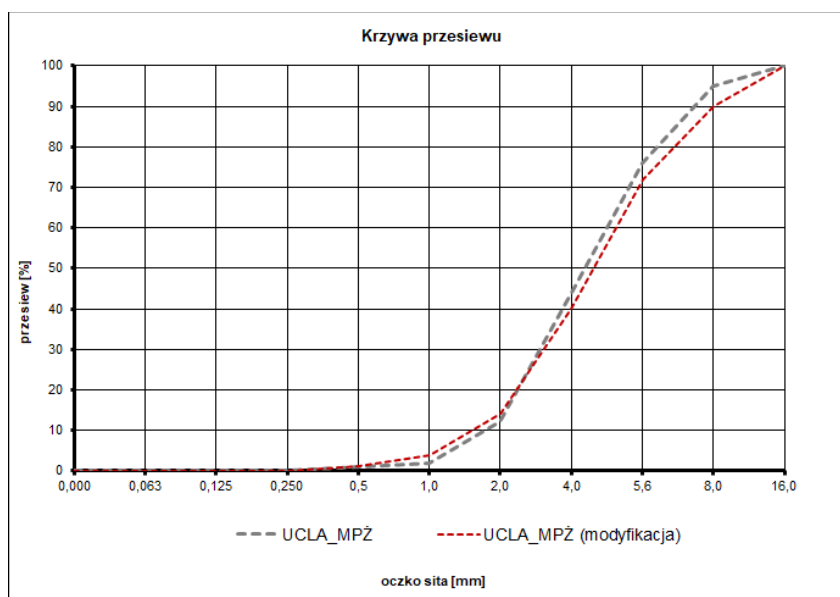
Rysunek 110. Struktura wewnętrzna ziarna (przełom) kruszywa UCLA wytworzonego metodą 1 (a) oraz metodą zmodyfikowaną (b)

Po pozytywnej ocenie wykonano badania podstawowych właściwości nowego kruszywa i zestawiono w celu porównania z wynikami badań uzyskanymi dla kruszywa UCLA_MPŻ (tab. 41).

Tabela 41. Porównanie właściwości wyprodukowanych kruszyw przed i po modyfikacji procesu wytwarzania

Właściwości	Metoda badania	Oznaczenie próbki kruszywa - wyniki badań	
		UCLA_MPŻ	UCLA_MPŻ (modyfikacja)
Zawartość PET w kompozycie [%]	PN-EN 196-2	41,2	49,2
Gęstość nasypowa [Mg/m ³]	PN-EN 1097-3	0,72	0,65
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	1,67	1,26
Gęstość ziarn wysuszonych w suszarce ρ_{rd} , [Mg/m ³]		1,48	1,13
Gęstość ziarn nasyconych i powierzchniowo osuszonych ρ_{ssd} , [Mg/m ³]		1,58	1,24
Nasiąkliwość WA ₁ , [%]		4,9	6,4
Nasiąkliwość WA ₂₄ , [%]		7,7	9,6
Wskaźniki płaskości FI [%]	PN-EN 933-3	17	19
Odporność na miażdżenie C_a [N/mm ²]	PN-EN 13055-1	8,9	8,2

Porównawcza analiza granulometryczna (rys.111) kruszyw UCLA wytworzonych we wstępnym i zmodyfikowanym procesie produkcyjnym wskazuje, że uzyskane w tych dwóch różnych metodach kruszywa charakteryzują się zbliżonym uziarnieniem.



Rysunek 111. Analiza sitowa kruszyw UCLA wytworzonych za pomocą dwóch metod

W efekcie przeprowadzonej optymalizacji procesu wytwarzania kruszyw ultrakompozytowych osiągnięto skrócenie czasu wytwarzania pełnowartościowego kruszywa (100% przetworzenia płatków PET), zwiększenie wydajności o około 50% oraz redukcję temperatury reakcji o 10% w stosunku do wstępnie opracowanej technologii.

8.2 Wstępne wnioski

Skuteczność i efektywność modyfikacji technologii wytwarzania została sprawdzona nie tylko poprzez porównanie zmian w kluczowych fazach procesu, ale także przez sprawdzenie i porównanie właściwości kruszyw wyprodukowanych na tych samych materiałach czyli rozdrobnionych płatkach PET pochodzących z recyklingu butelek oraz mieszanki popiołowo-żuźlowej z tego samego strumienia i źródła. Parametry fizyko-chemiczne tych dwóch materiałów odpadowych były takie same dla każdej próbnej produkcji, tak samo jak ich wzajemna proporcja. Porównanie właściwości kruszyw wytworzonych według dwóch opisanych technologii wskazuje na to, że zmiana – optymalizacja procesu wytwarzania ma dość istotny wpływ na niektóre parametry fizyczne kruszywa. Zmiana parametrów procesu technologicznego wytwarzania lekkich kruszyw ultrakompozytowych spowodowała inny przebieg reakcji syntezy termicznej PET i drobnoziarnistego wypełniacza mineralnego, co w konsekwencji wpłynęło także na budowę ziarna i w konsekwencji na zmianę części istotnych parametrów kruszywa.

W wytworzonym materiale według zmodyfikowanej metody dominują ziarna mające budowę z charakterystycznymi pustkami w środku ziarna, powstałą po wytopieniu rdzenia z cząstek termoplastycznego polimera. Zmiana budowy ziarna wpłynęła na obniżenie gęstości nasypowej o 10% oraz gęstości objętościowej o 25%. Zmiany te spowodowały zwiększenie nasiąkliwości chwilowej (1-godzinnej) W_1 i W_{24} (24-godzinnej) kruszywa. Natomiast w przypadku innych parametrów takich jak kształt ziaren i wytrzymałość na miażdżenie, modyfikacja technologii wytwarzania nie wpłynęła znacząco na zmianę tych parametrów.

8.3 Badania kruszyw wytworzonych w zmodyfikowanym procesie wytwarzania przy wykorzystaniu różnych mineralnych materiałów odpadowych.

Kolejnym etapem badawczym było finalna weryfikacja uniwersalności zmodyfikowanej technologii wytwarzania lekkich kruszyw ultrakompozytowych dla różnych rodzajów odpadów mineralnych kwalifikowanych jako uboczne procesy spalania z różnych instalacji i o różnych właściwościach fizycznych oraz chemicznych.

8.3.1 Wybór mineralnych materiałów odpadowych

W Polsce podstawowym paliwem wykorzystywanym do produkcji energii według sprawozdania PURE 2021 nadal jest węgiel kamienny. W wyniku spalania węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach powstają odpady paleniskowe, tzw. uboczne produkty spalania (UPS), składające się głównie z popiołów lotnych, dennych oraz żużła. Mieszanki popiołowo-żużłowe (MPŻ) to uboczne produkty spalania uzyskiwane w drodze mokrego odprowadzenia odpadów paleniskowych. MPŻ są w rzeczywistości mieszaniną różnych frakcji materiałów - popiołu lotnego i żużła kotłowego, które mogą dawać duże różnice w rozkładzie wielkości ziarna, jak również w składzie fazowym i chemicznym. Zawierają przede wszystkim tlenki SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO i K_2O (Tkaczewska 2018). Często pozostałe składniki zawierają dodatkowo tlenki SO_3 , Na_2O i P_2O_5 które mogą wykazywać negatywny wpływ na przebieg hydratacji cementu (opóźnienie wiązania – fosforany) oraz powstające w podczas tej reakcji związki zwiększające objętość (etryngit – siarczany).

Planując kontynuację badań eksperymentalnych nad lekkim kruszywem ultrakompozytowym wytworzonym w zmodyfikowanym procesie produkcyjnym do dalszych prac wytypowano uboczne produkty spalania opisane powyżej czyli odpady dla których wprowadzenie nowych dróg zagospodarowania rozwiąże obecne problemy ze składowaniem (mieszanki popiołowo-żużłowe) oraz znajdzie przyszły kierunek do zagospodarowania (popioły z procesu współspalania z paliwem RDF).

Do wytworzenia nowych kruszyw w oparciu o nową, zmodyfikowaną technologię wykorzystano dwa rodzaje mieszanek popiołowo-żużlowych pochodzących z dwóch elektrowni węglowych zlokalizowanych w Kozienicach i Łaziskach różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi (tab. 42).

Tabela 42. Wybrane właściwości chemiczne i fizyczne mieszanek popiołowo-żużlowych

Właściwości	Jednostka	Oznaczenie próbki mieszanki popiołowo-żużlowej	
		MPŻ (Łaziska)	MPŻ (Kozienice)
Cl ⁻	%	0,026	n.b.
SO ₃	%	0,31	0,17
CaO	%	1,73	3,68
SiO ₂	%	55,04	50,42
Al ₂ O ₃	%	22,70	26,47
Fe ₂ O ₃	%	12,99	7,72
MgO	%	2,75	1,58
Strata prażenia	%	11,27	4,42
Gęstość nasypowa	kg/m ³	1,25	1,15
Gęstość objętościowa	kg/m ³	2,40	2,30



Rysunek 112. Mieszanka popiołowo-żużlowa Łaziska (MPŻ 2)



Rysunek 113. Mieszanka popiołowo-żużlowa Kozienice (MPŻ 1)

Kolejnymi mineralnymi materiałami odpadowymi, jakie zostały wykorzystane do wytworzenia lekkiego kruszywa ultrakompozytowego były uboczne produkty spalania pochodzące z elektrociepłowni wykorzystującej do procesu spalania kocioł fluidalny ze złożem cyrkulacyjnym współspalającej paliwo wtórne RDF w udziale do 45% energetycznie z węglem kamiennym. Podczas produkcji energii cieplnej i elektrycznej wytwarzane są popioły lotne wychwytywane ze strumienia gazów za pomocą urządzeń stanowiących element instalacji oczyszczania spalin oraz denne odprowadzane grawitacyjnie z komory paleniskowej. Właściwości chemiczne popiołów zostały przebadane i ocenione przy zastosowaniu części wymagań wykorzystywanych do oceny dodatków dla betonu m.in. normy PN-EN 450-1. Wyniki oznaczeń podstawowych właściwości zebrano w tab. 43.

Tabela 43. Wybrane właściwości chemiczne popiołów

Właściwości	Jednostka	Wartość	
		popiół denny (PD)	popiół lotny (PL)
Strata prażenia	%	<0,01	7,28
SO ₃	%	1,59	7,01
CaO	%	6,7	25,1
CaO _w	%	0,06	4,45
SiO ₂	%	60,6	26
Al ₂ O ₃	%	17,4	20,7
Fe ₂ O ₃	%	4,93	4,59
MgO	%	1,65	2,18
P ₂ O ₅	%	0,44	0,93
Na ₂ O	%	2,19	1,83
K ₂ O	%	2,23	1,79

Próbki dwóch rodzajów popiołów (lotne i denne) zostały wysuszone w temperaturze 105°C. Następnie popiół denny dodatkowo został odsiany na sicie o boku oczka 2,0 mm – dodatkowo z próbki zostały usunięte wszystkie widoczne zanieczyszczenia obce (kawałki drutów, niespalonych tworzyw i ceramiki) – rys. 104.

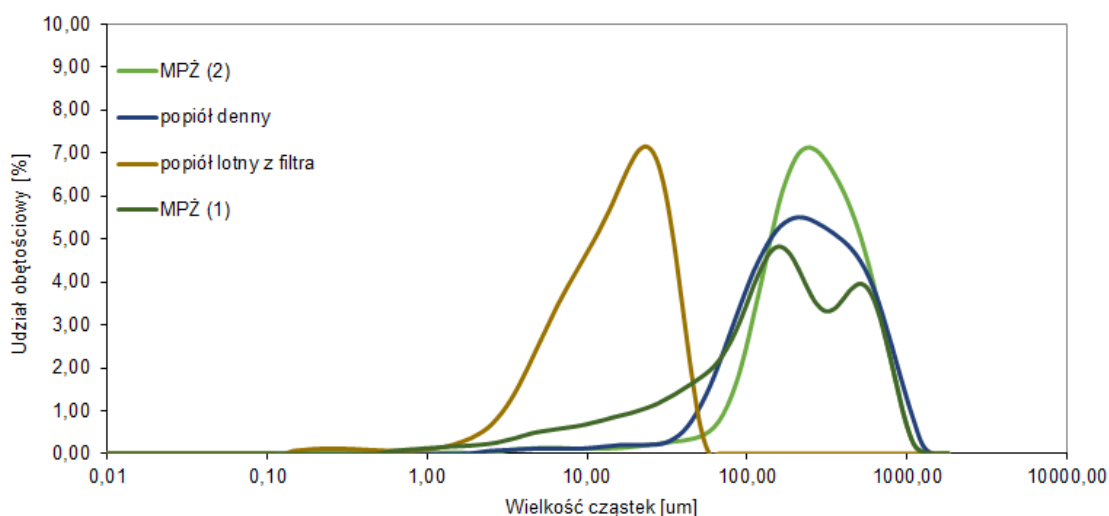


Rysunek 114. Popiół denny (PD)



Rysunek 115. Popiół denný (PL)

Dodatkowo dla wytypowanych materiałów UPS, wykonano analizę wielkości cząstek za pomocą analizatora cząstek Mastersizer 3000. Ze względu na to, że próbka mieszanek popiołowo-żużlowych oraz popiołu dennego po pierwszej separacji na sicie 2,0 mm zawierała ziarna powyżej 0,8 mm, przed badaniem rozkładu wielkości cząstek odseparowano nadziarno na sicie 800 μm , następnie po specjalnym przygotowaniu próbki analitycznej wykonano badania których wyniki rozkładu wielkości cząstek przedstawiono na rys.116.



Rysunek 116. Rozkład wielkości cząstek badanych UPS-ów

Najdrobniejszym uziarnieniem charakteryzował się popiół lotny z filtra, natomiast pozostałe materiały cechowały się podobnym rozkładem wielkości cząstek.

8.3.2 Wytworzenie kruszyw UCLA na bazie omawianych ubocznych produktów spalania

W trakcie procesu wytwarzania lekkich kruszyw ultrakompozytowych UCLA wykorzystano zoptymalizowaną technologię produkcji obejmującą wszystkie wprowadzone modyfikacje zwiększając wydajność i poprawiające efektywność energetyczną procesu.

Dla potrzeb badawczych dla kruszywa UCLA_1 wykonanego z użyciem MPŻ Kozienice zastosowano dodatkowy proces impregnacji preparatem na bazie silanów, którego zadaniem miało być ograniczenie chłonności wody (UCLA_1s). Zestawienie właściwości fizyko-mechanicznych kruszyw UCLA_1 i UCLA_1s (MPŻ Kozienice) i UCLA_2 (MPŻ Łaziska) zaprezentowano w tablicy 40, a wygląd kruszyw po wytworzeniu na rys. 117 i rys.118.



Rysunek 117. Kruszywo UCLA_1



Rysunek 118. Kruszywo UCLA_2

Wytworzone w procesie syntezy termicznej odpadowego PET i mieszanek popiołowo-żużlowych lekkie kruszywo ultrakompozytowe charakteryzowało się różnymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi wynikającymi z właściwości zastosowanych mieszanek popiołowo-żużlowych, zwłaszcza uziarnienia.

Tabela 44. Porównanie właściwości kruszyw wyprodukowanych na bazie mpż

Właściwości	Metoda badania	Oznaczenie próbki kruszywa - wyniki badań		
		UCLA_1	UCLA_1s	UCLA_2
Zawartość PET w kompozycie [%]	PN-EN 196-2	55,4	53,5	49,2
Gęstość nasypowa [Mg/m ³]	PN-EN 1097-3	0,70	0,74	0,65
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	1,3	1,25	1,26
Gęstość ziarn wysuszonych w suszarce ρ_{rd} , [Mg/m ³]		1,2	1,14	1,13
Gęstość ziarn nasyconych i powierzchniowo osuszonych ρ_{ssd} , [Mg/m ³]		1,28	1,23	1,24
Nasiąkliwość WA ₁ , [%]		4,5	5,3	6,4
Nasiąkliwość WA ₂₄ , [%]		6,5	8,0	9,6
Wskaźniki płaskości FI [%]	PN-EN 933-3	22	23	19
Odporność na miażdżenie C_a [N/mm ²]	PN-EN 13055-1	10,6	12,2	11,2

Na bazie dwóch typów popiołów (lotne i denne) wykonano 3 typy kruszywa UCLA wykorzystujące odpowiednio popiół lotny z elektrofiltra UCLA_F1, popiół denny – UCLA_F2 oraz mieszaninę popiołów lotnych i dennych w specjalnie opracowanej proporcji zapewniającej optymalną jakość syntezy UCLA_F3. Zestawienie właściwości fizyko-mechanicznych kruszyw UCLA_F1, UCLA_F2 i UCLA_F3 zaprezentowano w tabelicy 45, a wygląd kruszyw po wytworzeniu na rys. 119, rys.120 i rys. 121.



Rysunek 119. Kruszywo UCLA_F1



Rysunek 120. Kruszywo UCLA_F2



Rysunek 121. Kruszywo UCLA_F3

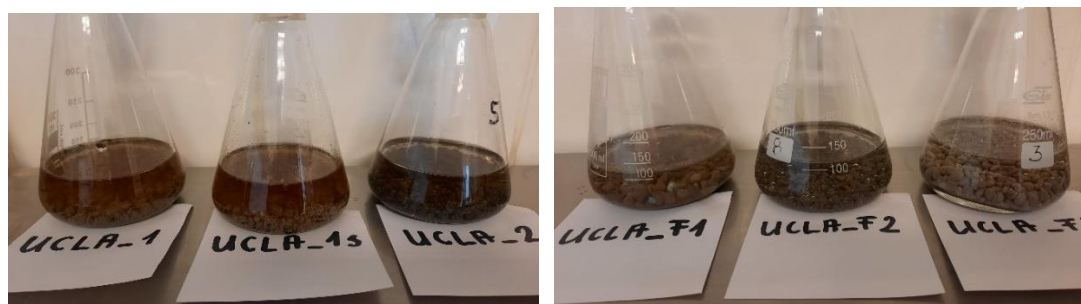
W przypadku wytwarzania kruszyw z udziałem ubocznych produktów spalania pochodzących z wielopaliwowej elektrociepłowni ze względu na miąższość (uziarnienie) oraz gęstość nasypową materiałów dokonane zmiany proporcji składników były znaczące i wynosiły do 25-30% w stosunku do kruszyw wytwarzanych przy określonych pierwotnych założeniach procesu (jak dla mpż). Miało to także przełożenie na oznaczone właściwości wytworzonych kruszyw m.in. oznaczonej zawartości PET w kompozycie, różnej gęstości nasypowej i objętościowej oraz różnych wskaźników płaskości największych dla UCLA_F1. Zmiany napełniacza mineralnego użytego do wytworzenia kruszyw w technologii UCLA wpłynęły także znacząco na wygląd wytworzonego kruszywa.

Tabela 45. Porównanie właściwości wyprodukowanych kruszyw na bazie UPS z wielopaliwowej elektrociepłowni

Właściwości	Metoda badania	Oznaczenie próbki kruszywa - wyniki badań		
		UCLA_F1	UCLA_F2	UCLA_F3
Zawartość PET w kompozycie [%]	PN-EN 196-2	74,2	52,6	56,9
Gęstość nasypowa [Mg/m ³]	PN-EN 1097-3	0,62	0,81	0,72
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	1,42	1,6	1,50
Gęstość ziarn wysuszonych w suszarce ρ_{rd} , [Mg/m ³]		1,28	1,45	1,34
Gęstość ziarn nasyconych i powierzchniowo osuszonych ρ_{ssd} , [Mg/m ³]		1,38	1,54	1,45
Nasiąkliwość WA_1 , [%]		5,5	4,9	5,0
Nasiąkliwość WA_{24} , [%]		7,9	6,4	7,7
Wskaźniki płaskości FI [%]	PN-EN 933-3	39	20	26
Odporność na miażdżenie C_a [N/mm ²]	PN-EN 13055-1	n.b	n.b	9,7

8.4 Dodatkowe badania kruszyw UCLA

Dodatkowo według autorskiej metody zaplanowano i wykonano test, którego celem było sprawdzenie podatności kruszyw kompozytowych UCLA na hydrolizę w silnym środowisku alkalicznym. Próbki kruszyw UCLA o masie 200 gram w stanie powietrzno-suchym zalano roztworem NaOH o stężeniu molowym 0.316 M (pH =13,5) – rys. 122. Uzyskane pH roztworu NaOH odpowiadało odczynowi zasadowemu betonu wykonanemu na cemencie portlandzkim CEM I o zawartości klinkieru ok 95% wyprodukowanego bez dodatków mineralnych drugorzędnych (Kurdowski W., 2010).



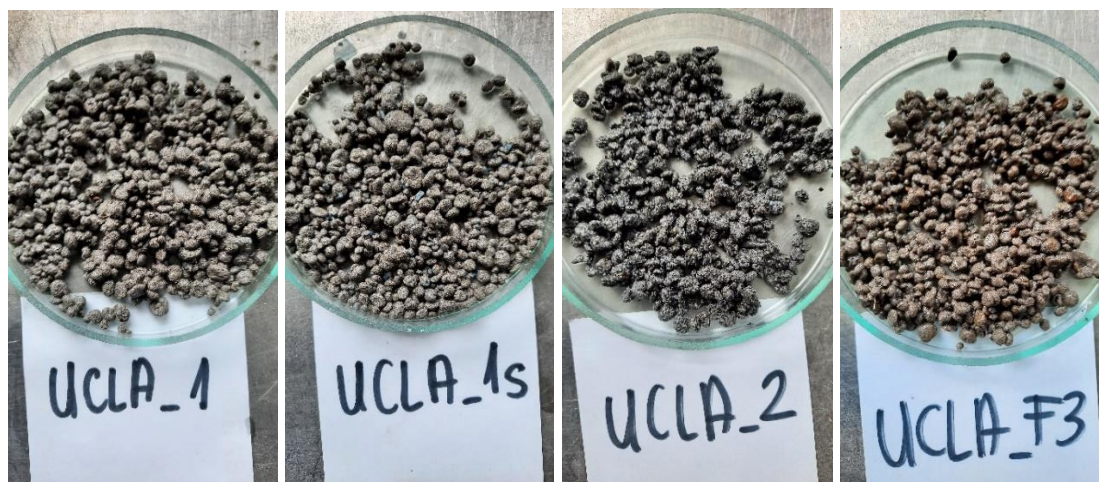
Rysunek 122. Widok próbek kruszywa zalanych roztworem 0,316 M NaOH – początek badania

Po czasie 14 miesięcy próbki kruszyw nasycanych roztworem NaOH poddano oględzinom po kątem obserwacji destrukcji ziaren w wyniku reakcji hydrolizy PET stanowiącej osnowę w tym kompozycie. Analizie makroskopowej poddano próbki kruszyw biorących udział w dalszych badaniach aplikacyjnych opisanych w następnych rozdziałach czyli próbki UCLA_1, UCLA_1s, UCLA_2 i UCLA_F3 – rys 123.

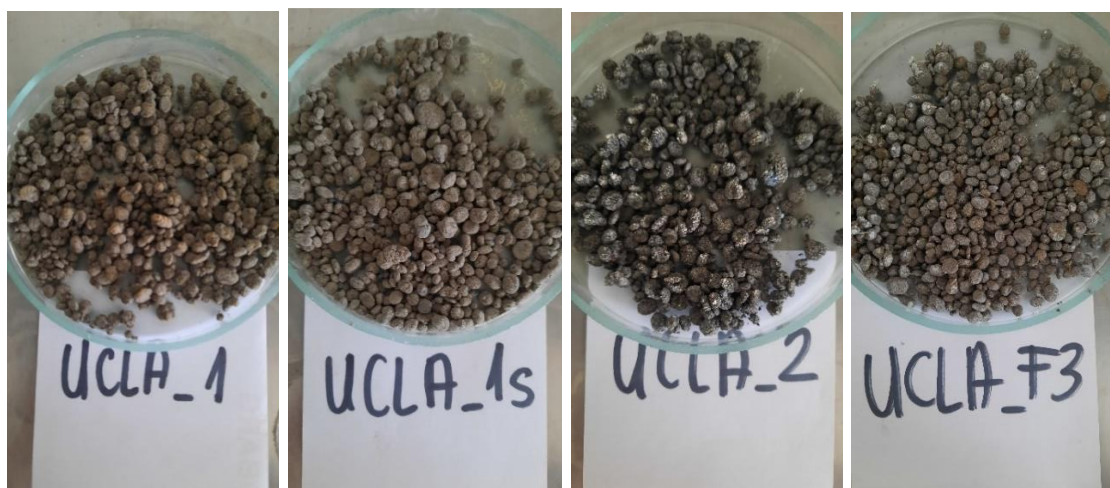


Rysunek 123. Widok próbek kruszywa zalanych roztworem 0,316 M NaOH – stan po 14 miesiącach²

Następnie próbki kruszyw cała zawartość zobrazowanych na rysunkach kolb laboratoryjnych została przeniesiona na sączi laboratoryjne i po odsączeniu roztworu próbki kruszywa zostały poddane oględzinom makroskopowym w stanie mokrym rys.124 i po wysuszeniu rys.125.



Rysunek 124. Widok poszczególnych próbek kruszywa UCLA zalanych roztworem 0,316 M NaOH –po 14 miesiącach – stan mokry



Rysunek 125. Widok poszczególnych próbek kruszywa UCLA zalanych roztworem 0,316 M NaOH –po 14 miesiącach – stan po wysuszeniu

Analiza makroskopowa próbek kruszywa po 14 miesiącach ekspozycji na roztwór 0,316 M NaOH nie wykazała widocznych oznak destrukcji kompozytu lub odspajania mineralnego napełniacza od polimerowej osnowy. Widoczne na rysunkach części odsłoniętych termicznie zniekształconych płatków PET oraz pewne niedoskonałości w budowie ziaren nie wynikały z destrukcji w alkalicznym roztworze, a powstały w procesie wytwarzania kruszywa. Dodatkowo próbki kruszywa przed rozpoczęciem badania i po zakończeniu badania w „kąpeli” z 0,316 M roztworze NaOH zostały poddane analizie sitowej w celu określenia możliwości oddzielenia mineralnego napełniacza od polimerowej osnowy pod wpływem działania silnie alkalicznego środowiska. Analiza przesiewów nie wykazała różnic mogących świadczyć o zaistnieniu takiego zjawiska.

9. Zasadnicze badania aplikacyjne lekkich kruszyw ultrakompozytowych

Trudno jest ocenić nowe kruszywo bazując tylko i wyłącznie na badaniach właściwości samego kruszywa, tym bardziej, że UCLA było tworzone w myślą o aplikacji w najbardziej popularnym na świecie materiale budowlanym wytwarzanym przez człowieka czyli betonie. W celu weryfikacji możliwości stosowania lekkiego kruszywa ultrakompozytowego zaplanowano wykonanie betonów w składzie których uwzględniono możliwość zamiany części kruszywa naturalnego frakcji 2/8 mm kruszywem UCLA.

9.1 Porównanie właściwości betonów – założenia recepturowe i badawcze

Zaplanowano eksperyment, w którym w składzie betonu uwzględniono możliwość zamiany części kruszywa naturalnego frakcji 2/8 mm kruszywami UCLA wykonanymi na bazie dwóch mieszanek popiołowo-żużlowych UCLA_1, UCLA_2 i UCLA_1s (UCLA_1 z impregnacją) oraz mieszaniny popiołów lotnych i dennych UCLA_F3. Dodatkowo jako rozwiązania porównawcze przygotowane zostały receptury, w których część kruszywa naturalnego zastąpiono materiałami będącym składnikami wytworzonego kruszywa UCLA czyli płatkami PET oraz mieszankami popiołowo-żużłowymi z Kozienic i Łazisk oraz mieszaniną popiołów lotnego i dennego z wielopaliwowej elektrociepłowni. Koncepcje składów receptur betonu zaprezentowano w tablicy 46.

Tabela 46. Receptury badanych betonów w zakresie składu stosu okruszowego

Seri a	Skład procentowy mieszanki kruszywowej										
	0/2 mm	2/8 mm	8/16 mm	UCLA _1	UCLA _1s	UCLA _2	UCLA _F3	PET	MPŻ1	MPŻ2	MIX PL+P D
M0	36%	24%	40%	-	-	-	-	-	-	-	-
M1	36%	12%	40%	12%	-	-	-	-	-	-	-
M2	36%	12%	40%	-	12%	-	-	-	-	-	-
M3	36%	12%	40%	-	-	12%	-	-	-	-	-
M4	36%	12%	40%	-	-	-	12%	-	-	-	-
MP	36%	12%	40%	-	-	-	-	12%	-	-	-
MM_1	36%	12%	40%	-	-	-	-	-	12%	-	-
MM_2	36%	12%	40%	-	-	-	-	-	-	12%	-
M_pld	36%	12%	40%	-	-	-	-	-	-	-	12%

Recepturę betonu zaprojektowano na cemencie CEM I 42,5 R-NA o parametrach jak w tab.47 przy założeniu spełnienia wymagań klasy wytrzymałości C25/30 i klasy ekspozycji XC4 przy założonym wskaźniku wodno-cementowym $w/c = 0,55$. Założona konsystencja mieszanki betonowej mierzonej za pomocą opadu stożka miała mieścić się w przedziale 180 +/- 20 mm i miała być regulowana domieszką plastyfikującą na bazie lignosulfonianów wapniowych (Isola BV).

Tabela 47. Właściwości cementu CEM I 42,5 R-NA użytego w badaniach

Parametr	jednostka	wynik
Początek wiązania	min	146
Koniec wiązania	min	201
Powierzchnia właściwa	cm ² /g	3941
Wodożądność	%	27,5
Wytrzymałość na ściskanie 2d	MPa	25,1
Wytrzymałość na ściskanie 28d	MPa	61,5

W celu przeprowadzenia oceny możliwości zastąpienia części stosu okruszowego w betonie kruszywami kompozytowymi oraz oddzielnie składnikami tych kruszyw zaplanowano program badawczy obejmujący następujące badania:

- Badania mieszanki betonowej
 - Zmiany konsystencji w czasie – metoda opadu stożka (PN-EN 12350-2)
 - Zmiany konsystencji w czasie – metoda stolika rozplýwowego (PN-EN 12350-5)
 - Oznaczenie zawartości powietrza w mieszance betonowej (PN-EN 12350-7)
 - Oznaczenie gęstości mieszanki betonowej (PN-EN 12350-6).
- Badania betonu
 - Rozwój wytrzymałości na ściskanie w czasie (PN-EN 12390-3)
 - Rozwój wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu w czasie (PN-EN 12390-6)
 - Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem (PN-EN 12390-8)
 - Oznaczanie odporności betonu na karbonatyzację - Przyspieszona metoda karbonatyzacji (PN-EN 12390-12)

9.2 Wyniki badań mieszanki betonowej

Bardzo ważną rolę w przypadku stosowania kruszyw lekkich o porowatej strukturze i podwyższonej nasiąkliwości, jest odpowiednio przyjęta procedura wykonywania zarobu laboratoryjnego, a w produkcji przemysłowej odpowiedni proces produkcyjny. Dla analizowanego przypadku przyjęto optymalną i zalecaną w literaturze (Domagała L., 2014), (Domagała L. 2016) metodą nasączenia kruszyw wodą określoną w ilości określonej parametrem WA_1 .

Proces jest zainicjowany dla kruszywa lekkiego na godzinę przez rozpoczęciem procesu dozowania i mieszania w mieszalniku. W celu uniknięcia różnic dla innych kruszyw tą samą procedurę zastosowano do pozostałych receptur zawierających inne zamienniki 12% objętości kruszywa naturalnego – żwiru 2/8 mm. Dla wykonanych mieszanek betonowych przewidziano badania konsystencji za pomocą dwóch normowych metod badawczych opadu stożka oraz stolika rozplwowego oraz badania gęstości i zawartości powietrza w czasie $t=5$ min oraz po $t=60$ min od zakończenia mieszania wszystkich składników.

Przy czym badaniem referencyjnym do spełnienia kryteriów akceptacji mieszanki do dalszych badań było badanie opadu stożka (PN-EN 12350-2) po 5 minutach od zakończenia procesu mieszania składników. Wyniki badań konsystencji za pomocą dwóch metod oraz badania zawartości powietrza w mieszance betonowej zaprezentowano w tab. 48.

Tabela 48. Zestawienie wyników badań mieszanki betonowej ocenianych składów

Receptura	Opad stożka [mm]		Rozplw [mm]		Zawartość powietrza [%]	
	t=5 min	T=60 min	t=5 min	T=60 min	t=5 min	T=60 min
M0	160	90	510	450	2,6	2,8
M1	165	90	560	460	2,5	3,2
M2	190	180	580	520	8,0	8,0
M3	185	80	510	440	5,8	5,2
M4	190	160	565	540	2,7	2,9
MP	30	-	440	-	-	-
MP (k)	160	80	510	460	3,4	3,6
MM_1	10	-	-	-	-	-
MM_1(k)	160	60	500	430	8,0	7,0
MM_2	10	-	-	-	-	-
MM_2 (k)	160	60	510	440	6,5	6,0
M_pld	20	-	270	-	-	-
M_pld (k)	170	110	530	510	4,8	4,6

W przypadku zamiany kruszyw naturalnych w ilości 12% obj. całego stosu okrucowego betonu kruszywami kompozytowymi, niezależnie od rodzaju takiego kruszywa odnotowano wzrost konsystencji (zwiększenie ciekłości) mieszanki wyrażonej pomiarem opadu stożka od 5 mm do 30 mm w stosunku do mieszanki referencyjnej M0 (tab. 44). Zmiany konsystencji w czasie badanej za pomocą rozplwu przedstawiono w tab. 50.

Tabela 49. Wizualny aspekt oceny konsystencji za pomocą metody opadu stożka po 5 minutach od wymieszania składników






				
M0	M1	M2	M3	M4
Mieszanka referencyjna	Mieszanka na kruszywie UCLA_1	Mieszanka na kruszywie UCLA_1s	Mieszanka na kruszywie UCLA_2	Mieszanka na kruszywie UCLA_F3

Tabela 50. Wizualny aspekt oceny konsystencji dla badań rozplýwu po 5 i 60 min

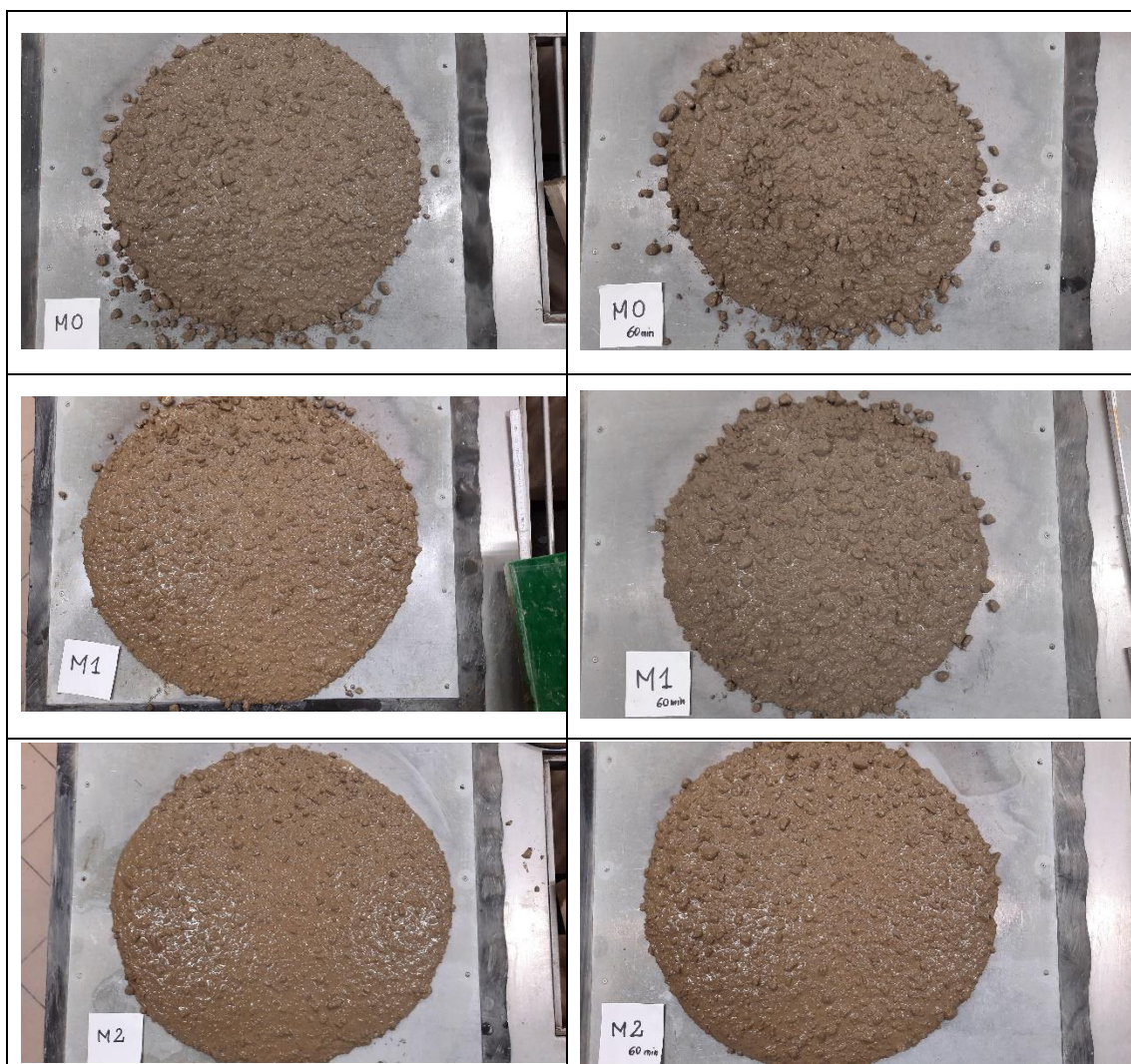
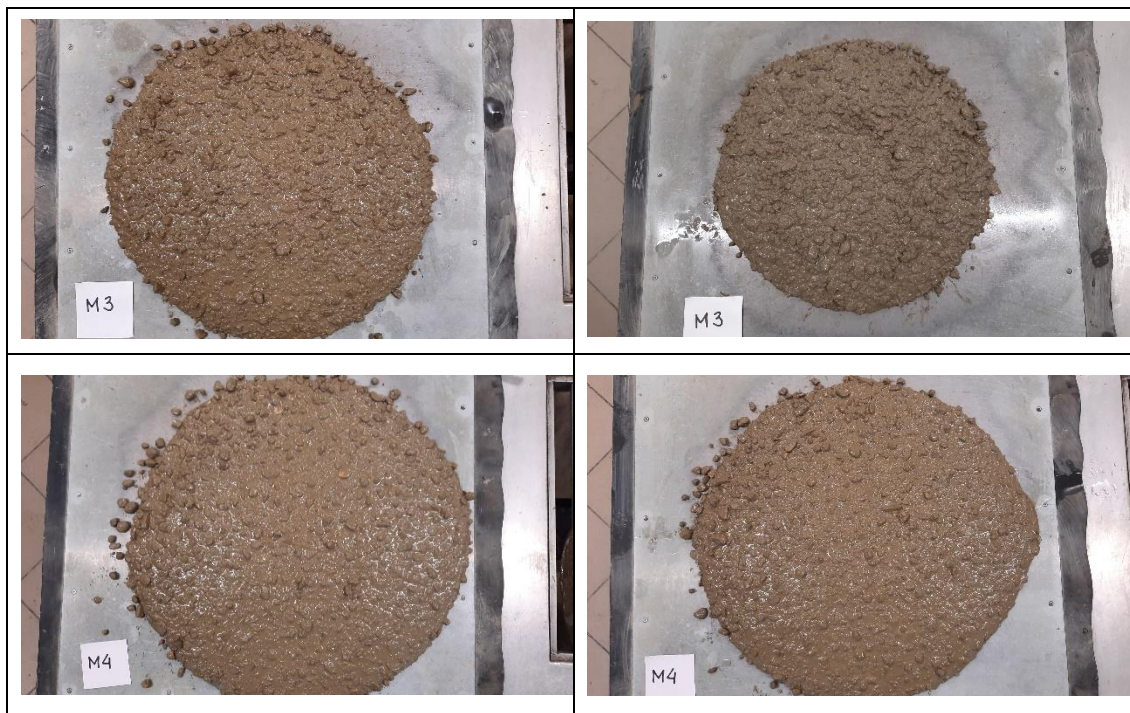


Tabela 50 c.d. Wizualny aspekt oceny konsystencji dla badań rozptyłu po 5 i 60 min



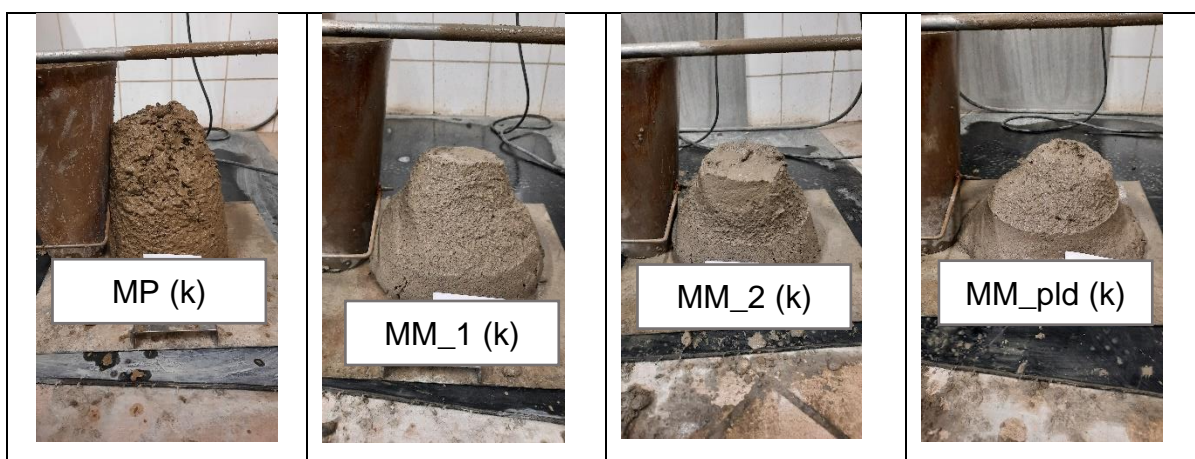
W przypadku betonów, gdzie jako zamiennik części kruszywa naturalnego 2/8 mm zastosowano płatki z odpadowego PET (MP), mieszanki popiołowo-żużłowe (MM_1, MM_2) oraz mieszankę popiołu dennego i lotnego (M_pld) uzyskana konsystencja czyniła te mieszanki nieurabialnymi w porównaniu do mieszanki z kruszywem referencyjnym oraz kruszywami UCLA (tab. 51). W efekcie czego próbki z tych zarobów do dalszych badań nie zostały pobrane.

Tabela 51. Wizualny aspekt oceny konsystencji za pomocą metody opadu stożka po 5 minutach od wymieszania składników dla mieszanek wymagających korekty



Dla tych przypadków nastąpiła korekta receptur poprzez zwiększenie ilości plastyfikatora do poziomu dopuszczalnego dozowania czyli do 1% masy cementu. oraz poprzez korektę wody w zależności od rodzaju materiału od +35 kg/m³ dla mieszanek betonowych wykonanych z płatkami PET, +40 kg/m³ dla mieszanek wykonanych na miksie popiołu lotnego i dennego oraz +50 i +60 kg/m³ dla mieszanek betonowych wykonanych na mieszankach popiołowo-żużlowych.

Tabela 52. Wizualny aspekt oceny konsystencji za pomocą metody opadu stożka po 5 minutach od wymieszania składników dla mieszanek po korekcie



Zmiany konsystencji badanej przy wykorzystaniu metody stolika rozplýwowego w czasie dla skorygowanych receptur zobrazowano w tablicy 53.

Tabela 53. Wizualny aspekt oceny konsystencji dla badań rozplýwu po 5 i 60 min. po korekcie składu

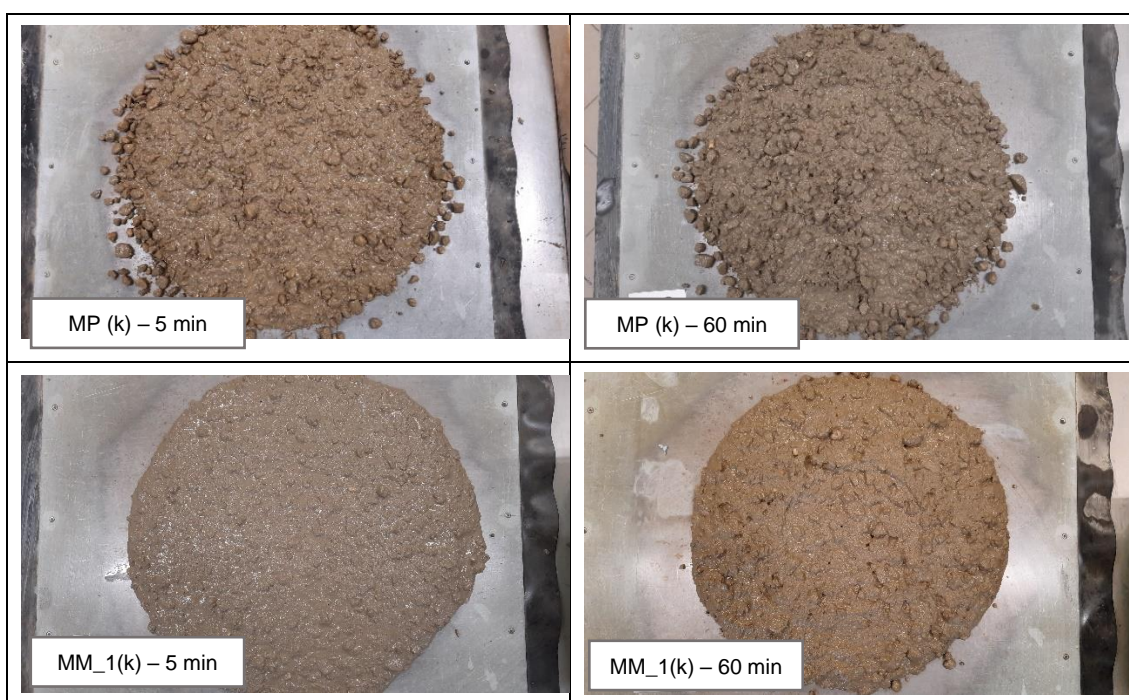
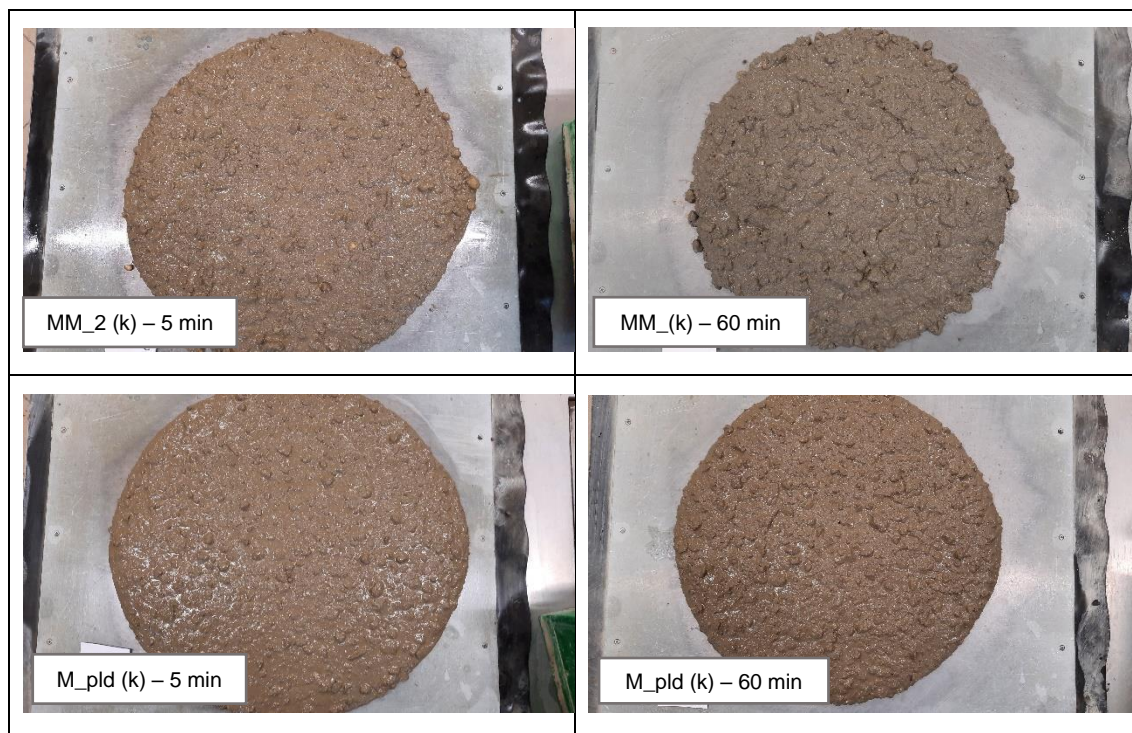


Tabela 53 c.d. Wizualny aspekt oceny konsystencji dla badań rozptywu po 5 i 60 min. po korekcie składu



Skład receptur został skorygowany i wykonany ponownie przy uwzględnieniu zachowania szczelności dla 1 m³.

Dodatkowa ilość zadozowanej wody w celu osiągnięcia zakładanej konsystencji miała wpływ na uzyskane właściwości stwardniałego betonu oraz stanowiła o braku spełnienia przez projektowany beton wymagań dla projektowanej klasy ekspozycji XC4 w zakresie maksymalnej, dopuszczalnej wartości wskaźnika wodno-cementowego w/c. Z tego powodu betony te, nie zostały objęte całym programem badawczym, w tym badaniami na karbonatyzację i ścieranie.

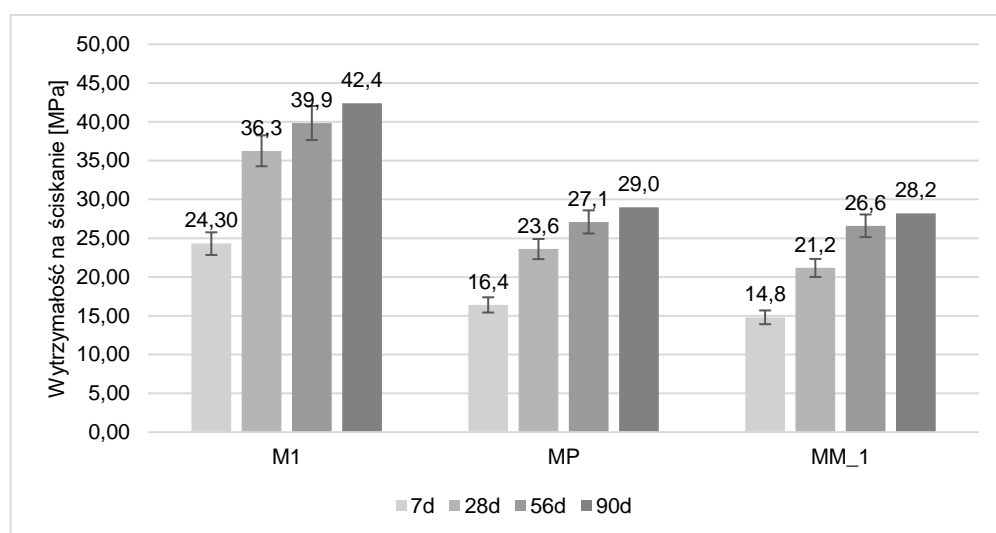
9.3 Wyniki badań podstawowych właściwości betonu

Określenie właściwości stwardniałego betonu zaplanowano poprzez oznaczenie narastania wytrzymałości na ściskanie w okresie od 7 do 90 dni, wytrzymałości na rozłupywanie od 28 do 90 dni oraz wykonanie badań głębokości penetracji wody pod ciśnieniem i głębokości karbonatyzacji po 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych. O ile badanie wytrzymałości na ściskanie jest badaniem standardowo przyjętym do oceny betonu, to dopiero wykonanie dodatkowych badań miało pozwolić na określenie przydatności kruszywa UCLA jako wartościowego zamiennika części kruszywa naturalnego.

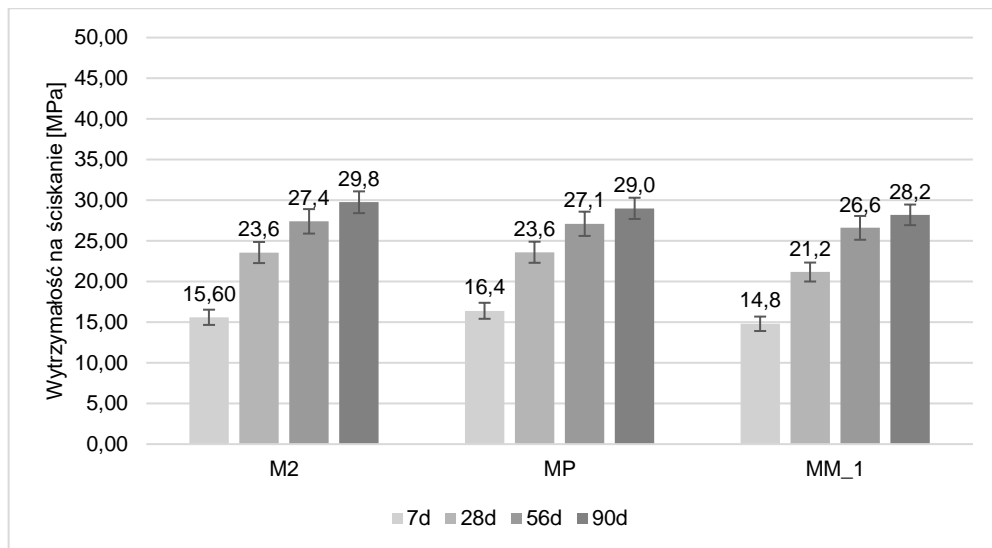


Rysunek. 126. Widok na próbki dojrzewającego betonu wykazujące ślady zmiany objętości betonu (ekspansję)

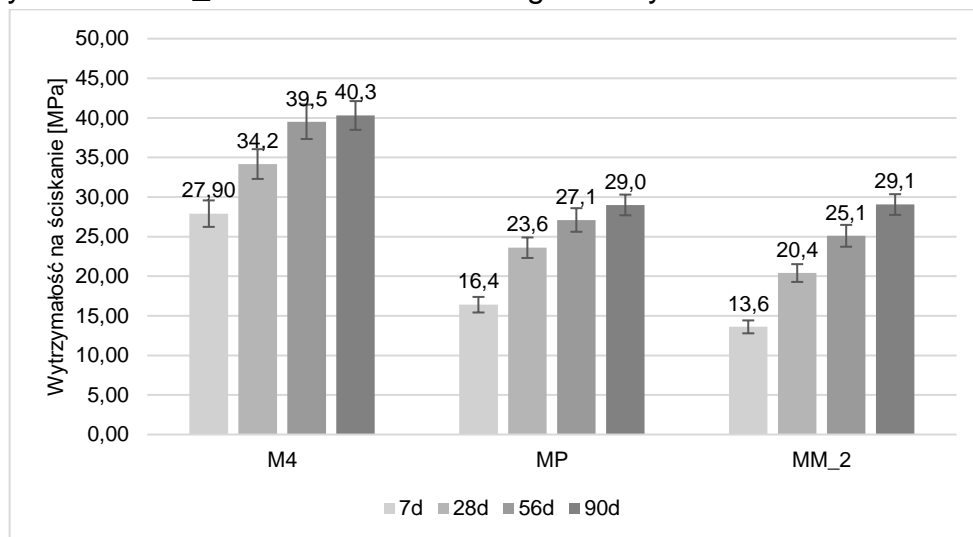
W przypadku dojrzewających próbek betonu wykonanego przy wykorzystaniu mieszaniny popiołów lotnych i dennych (seria M_pld_(k)), zaobserwowano zjawisko znacznej ekspansji, a zasadzie zmiany objętości w czasie do 24 godzin po zaformowaniu – rys.126. Za to negatywne zjawisko najprawdopodobniej było odpowiedzialne wysoka zawartość wolnego wapna CaO_w powodującego zmiany objętości w twardniejącym betonie. Pomimo tego, dla tych próbek zdecydowano się na wykonanie części badań, aby określić wpływ tego typu procesu destrukcyjnego na właściwości stwardniałego kompozytu betonowego. Analizę właściwości mechanicznych betonów - wytrzymałość na ściskanie (f_{ck}) przeprowadzono w sposób umożliwiający wskazanie użyteczności zastosowania termicznej obróbki dwóch materiałów odpadowych i stworzenia z nich nowego produktu – kruszywa UCLA zastosowanego w funkcji składnika betonu w porównaniu do możliwości ich oddzielnych aplikacji w betonie przy zachowaniu tej samej funkcji (rys. 127-130).



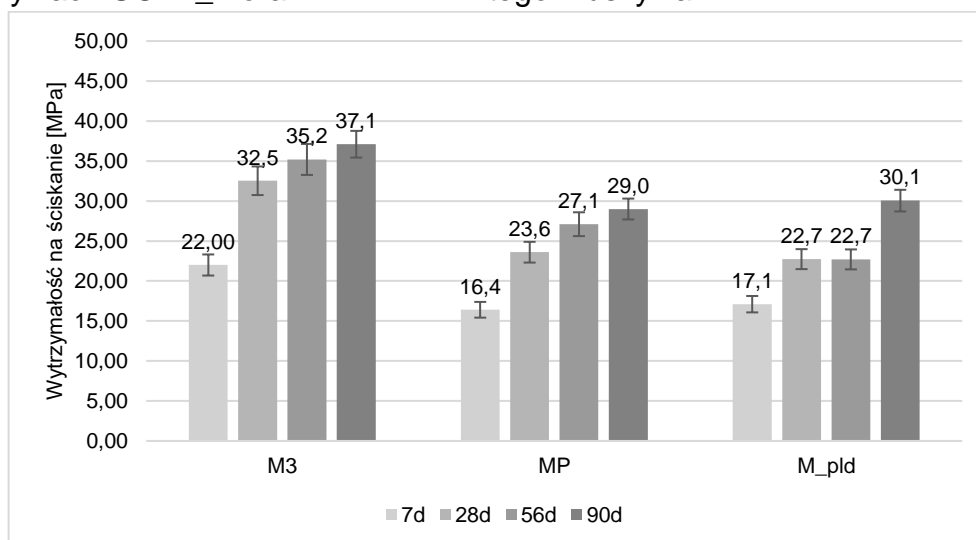
Rysunek 127. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1 oraz składnikach tego kruszywa



Rysunek 128. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1s oraz składnikach tego kruszywa

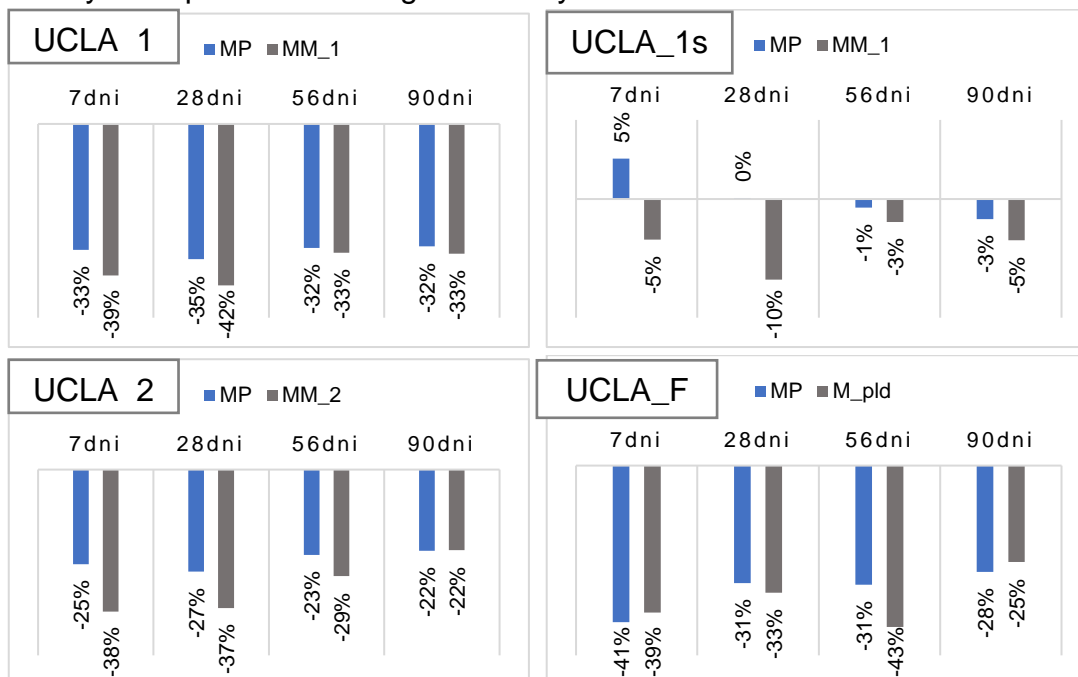


Rysunek 129. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_2 oraz składnikach tego kruszywa



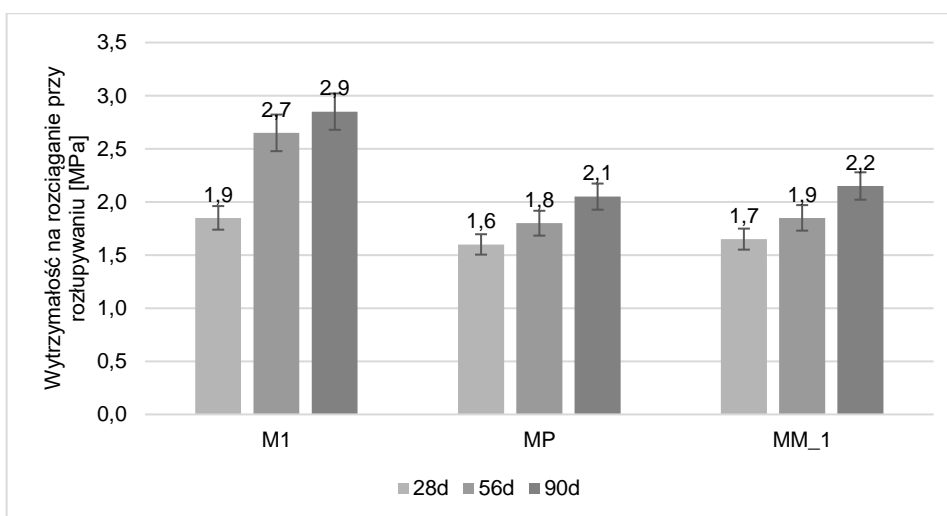
Rysunek 130. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_F3 oraz składnikach tego kruszywa

Zmiany procentowe zbadanych wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na materiałach odpadowych wykorzystanych do wytworzenia kruszyw kompozytowych UCLA w odniesieniu do betonów wykonanych na tych kruszywach przedstawiono graficznie rys. 131.

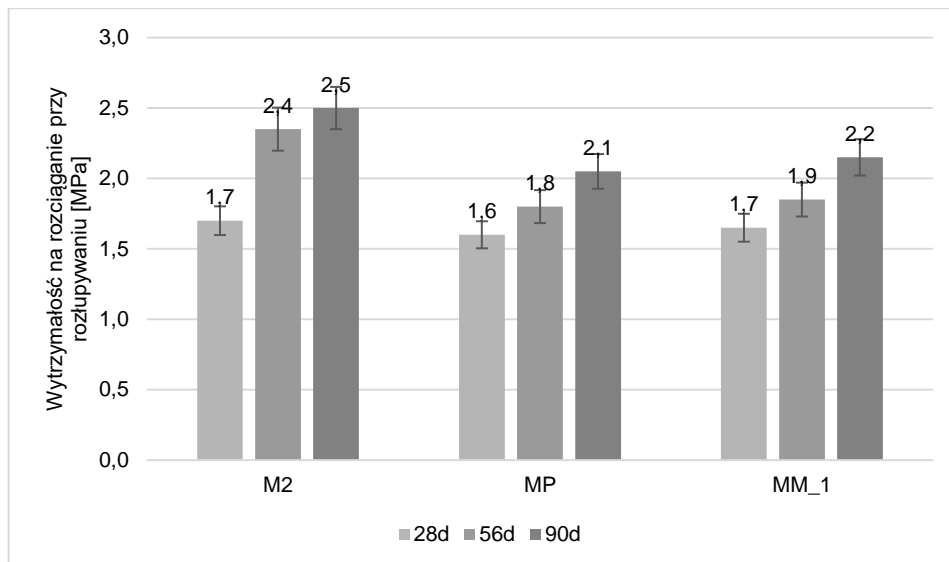


Rysunek 131. Zmiana procentowa wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na składnikach kruszywa UCLA

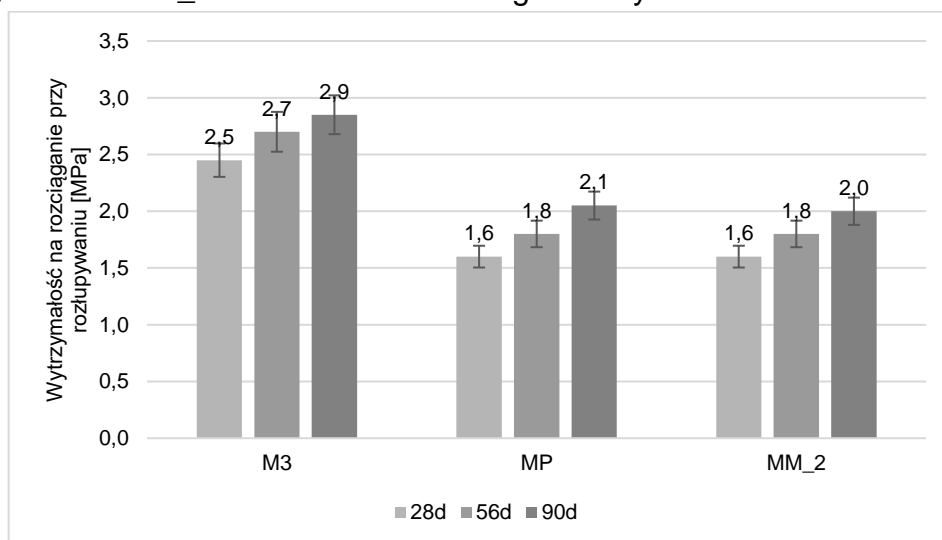
Analizę właściwości mechanicznych betonów - wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu (f_{ct}) przeprowadzono w sposób umożliwiający wskazanie użyteczności zastosowania termicznej obróbki dwóch materiałów odpadowych i stworzenia z nich nowego produktu – kruszywa UCLA zastosowanego w funkcji składnika betonu w porównaniu do możliwości ich oddzielnych aplikacji w betonie przy zachowaniu tej samej funkcji (rys. 132-135).



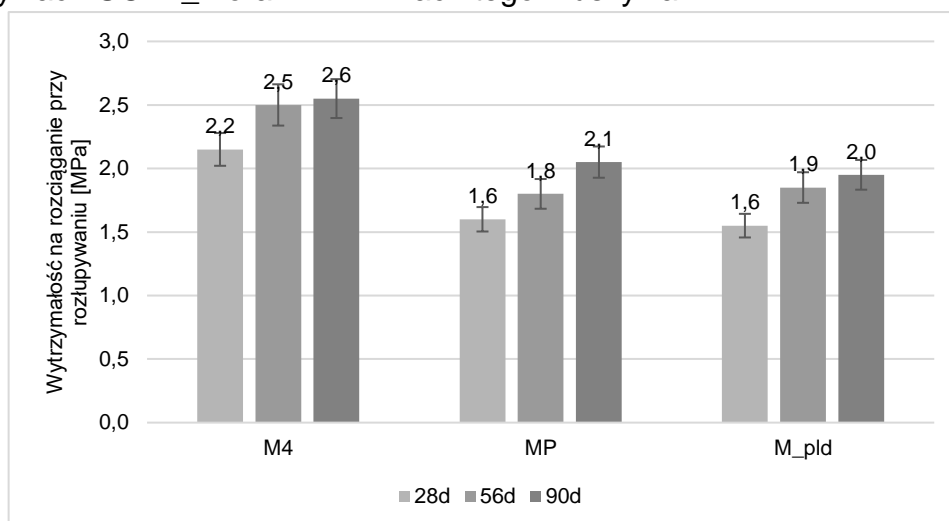
Rysunek 132. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1 oraz składnikach tego kruszywa



Rysunek 133. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1s oraz składnikach tego kruszywa

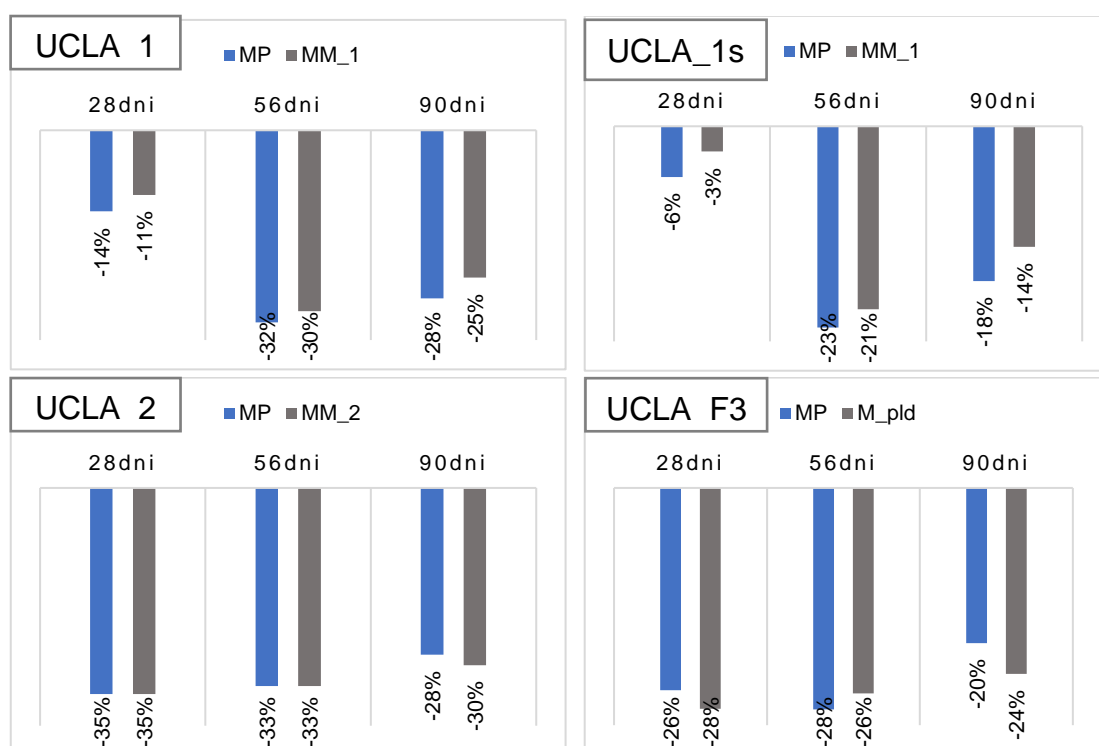


Rysunek 134. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_2 oraz składnikach tego kruszywa



Rysunek 135. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_F3 oraz składnikach tego kruszywa

Zmiany procentowe zbadanych wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu betonów wykonanych na materiałach odpadowych wykorzystanych do wytworzenia kruszyw kompozytowych w odniesieniu do betonów wykonanych na tych kruszwykach przedstawiono graficznie rysunku 136.



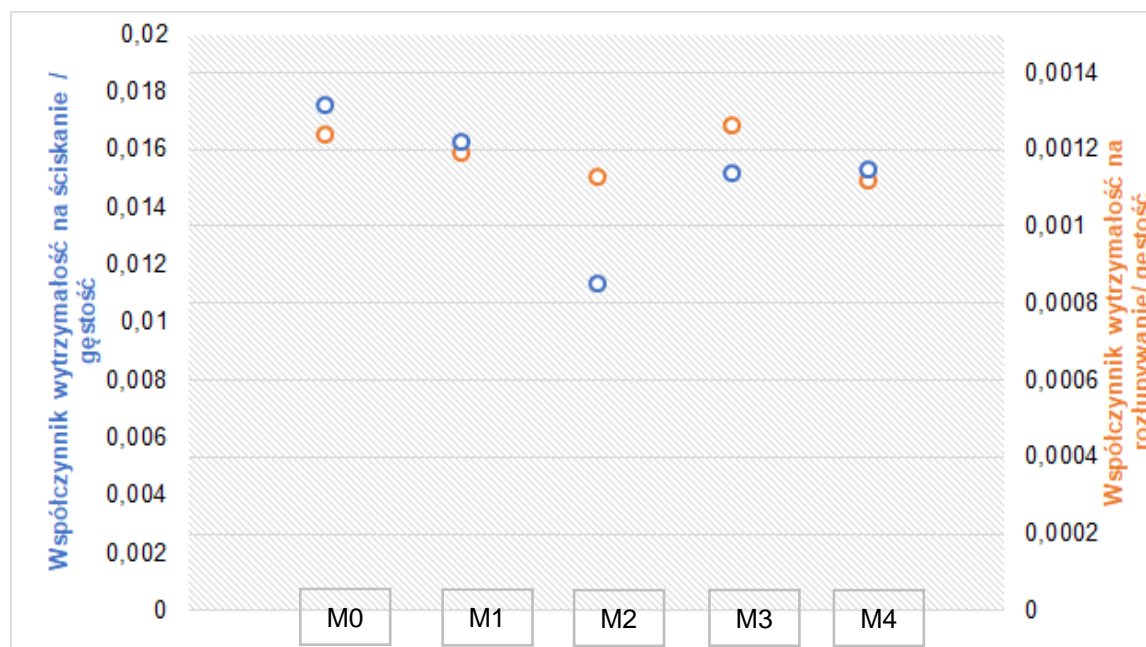
Rysunek 136. Zmiana procentowa wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na składnikach kruszyw UCLA

Tabela 54. Wartości wytrzymałości na ściskanie i rozłupywanie badanych betonów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

Oznaczenie serii / rodzaj kruszywa	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu [MPa]		
	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni	28 dni	56 dni	90 dni
M0 (naturalne)	27,9	41,0	47,6	50,1	2,7	2,9	3,4
M1 (UCLA_1)	24,3 13%↓	36,3 12%↓	39,9 16%↓	42,4 15%↓	1,9 31%↓	2,7 9%↓	2,9 16%↓
M2 (UCLA_1s)	15,6 44%↓	23,6 43%↓	27,4 42%↓	29,8 41%↓	1,7 37%↓	2,4 19%↓	2,5 26%↓
M3 (UCLA_2)	22,0 21%↓	32,5 21%↓	35,2 26%↓	37,1 26%↓	2,5 9%↓	2,7 7%↓	2,9 16%↓
M4 (UCLA_F3)	27,9 0%	34,2 17%↓	39,5 17%↓	40,3 20%↓	2,2 20%↓	2,5 14%↓	2,6 25%↓

Zmiany właściwości mechanicznych betonów wyrażone za pomocą porównania wytrzymałości na ściskanie i wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu oznaczone zostały zaprezentowane w tabelicy 54. Przy zastąpieniu 12% objętości szkieletu kruszywowego sztucznymi kruszywami kompozytowymi UCLA spowodowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie betonów w normowym czasie oceny po 28 dniach odpowiednio od 12% do 43%. Z tym, że najniższą zmianę zarejestrowano w przypadku zastosowania kruszyw UCLA_1 i UCLA_F3, a najwyższą (43%) w przypadku kruszywa UCLA_1s czyli kruszywa zaimpregnowanego preparatem na bazie silanów. W tym przypadku jest to negatywny efekt zbyt wysokiej zawartości powierza w mieszance, co potwierdziło także badanie gęstości betonu stwardniałego. Analizując zmiany w późniejszych terminach badania i po dłuższym czasie pielęgnacji normowej należy podkreślić, że trend zmian w stosunku do referencji zostaje podtrzymany.

W przypadku analizy wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu betonów przy zastosowaniu kruszyw kompozytowych widać większą różnicę uzyskanych wyników w referencji do betonu wykonanego na kruszywie naturalnym. Potwierdziły się obserwacje poczynione we wcześniejszych badaniach wykonanych na zmodyfikowanych zaprawach normowych i przeanalizowanych w poprzednich rozdziałach, gdzie zidentyfikowane różnice analogiczne jak zaprezentowane w tabelicy 50 wynikają z niższej odporności kruszywa kompozytowego na naprężenia rozciągające i ścinające. W ostatecznej analizie nie można pominąć uwzględnienia wpływu gęstości stwardniałych betonów na ich właściwości mechaniczne.



Rysunek 137. Graficzne zestawienie współczynników zależności wytrzymałości na ściskanie i na rozłupywanie od gęstości

Ze względu na zastosowanie kruszyw lekkich w kompozycji betonów serii od M1 do M4 naturalnie zmiana nastąpiła także w wartościach oznaczonych według normy gęstości PN-EN 12390-7 stwardniałych betonów w porównaniu do gęstości betonu wykonanego na kruszywie naturalnym M0. Zmiana gęstości betonu wynikająca przede wszystkim ze zmiany gęstości składników jakim było zastosowanie kruszywa UCLA, ale także z wtórnego napowietrzenia mieszanki, przełożyła się wprost na obniżenie właściwości mechanicznych betonu. Jednakże w przypadku zastosowania oceny poprzez wykorzystanie przeliczenia stosunku wytrzymałości na ściskanie / rozłupywanie badanych po 28 dniach do gęstości betonu oznaczonego po 28 dniach uzyskano interesujące z punktu widzenia oceny rozwiązania wyniki (rys. 137).

Najlepszą korelację współczynników określonych jako stosunek wytrzymałości (ściskanie i rozłupywanie) do gęstości uzyskano dla betonu M1 oraz M4. Przy porównaniu osobnych współczynników można zauważyć, że betony M, M3 i M4 mieszczą się w przedziale różnic w stosunku do referencji w zakresie jedynie 0,01-0,02 dla wytrzymałości na ściskanie.

W przypadku porównania współczynników zależnych od wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu do gęstości wartość obliczona dla M3 przewyższa wartość obliczoną dla M0, a betony M1 i M4 w odniesieniu do betonu referencyjnego różnią się jedynie o maksymalnie 0,01.

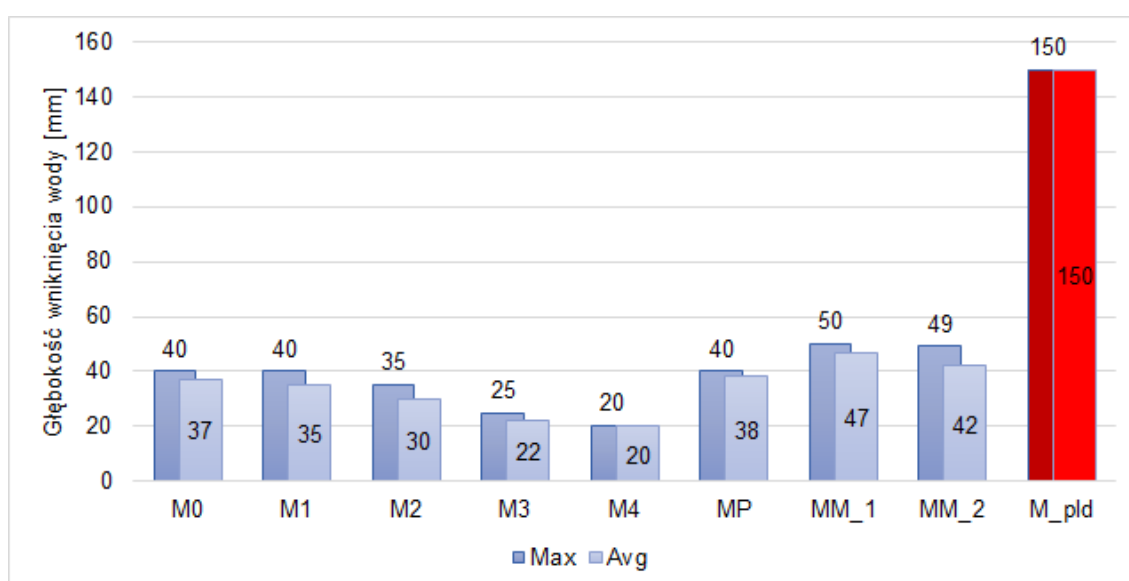
Oceniając wytrzymałość na ściskanie betonów badanych po 28 i 56 dniach zgodnie kryteriami oceny podanymi w normie PN-EN 206 czyli $f_{ck} + 4$ MPa, zbadane betony można zakwalifikować do klas wytrzymałości jak w tablicy 55.

Tabela 55. Ocena wytrzymałości na ściskanie w aspekcie klasy wytrzymałości betonu

Oznaczenie serii / rodzaj kruszywa	Klasa wytrzymałości po 28 dniach	Klasa wytrzymałości po 56 dniach	Spełnienie kryterium zakładanej klasy wytrzymałości
M0 (naturalne)	C30/37	C30/37	TAK po 28 dniach
M1 (UCLA_1)	C25/30	C25/30	TAK po 28 dniach
M2 (UCLA_1s)	C12/15	C16/20	NIE
M3 (UCLA_2)	C20/25	C25/30	TAK po 56 dniach
M4 (UCLA_F3)	C25/30	C25/30	TAK po 28 dniach
MP_(k) (płatki PET)	C12/15	C16/20	NIE
MM_1_(k) (MPŻ Kozienice)	C12/15	C16/20	NIE
MM_2_(k) (MPŻ Łaziska)	C12/15	C16/20	NIE
M_pld_(k) (popiół lotny + popiół denny)	C12/15	C12/15	NIE

9.4 Wyniki badań trwałościowych betonu

Zgodnie z zakładanym planem badawczym dla wykonanych betonów przeprowadzono badania trwałościowe oznaczając głębokość penetracji wody pod ciśnieniem zgodnie z normą PN-EN 12390-8 oraz sprawdzając odporność na karbonatyzację według PN-EN 12390-12. Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem pozwala określić szczelność betonu narażonego w potencjalnym środowisku pracy na działania mediów ciekłych (przede wszystkim wody) generujących parcie hydrostatyczne. Ocenie podlega głębokość wniknięcia wody w próbkę betonową poddanym ciśnieniu 0,5 MPa przez czas 72 godzin. Im mniejsze wniknięcie wody w próbkę (mniejsza głębokość penetracji) tym szczelniejszy beton. Wyniki badań przeprowadzonych dla sprawdzanych betonów zostały zaprezentowane na rys. 138.

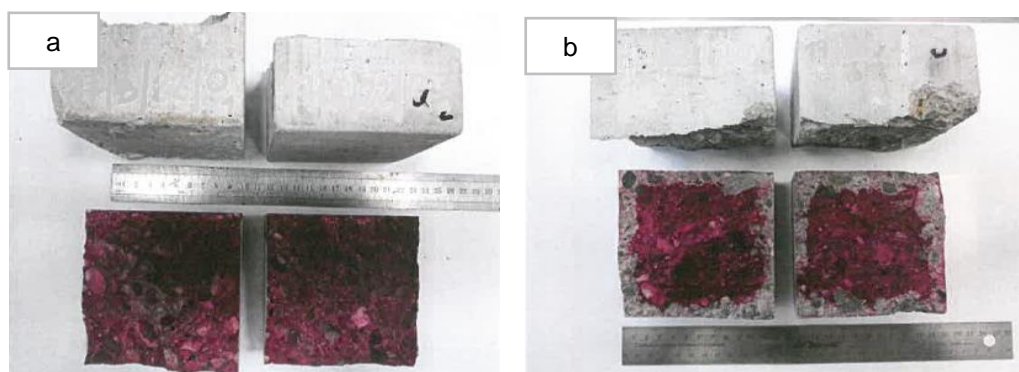


Rysunek 138. Zestawienie wyników głębokości wniknięcia wody pod ciśnieniem

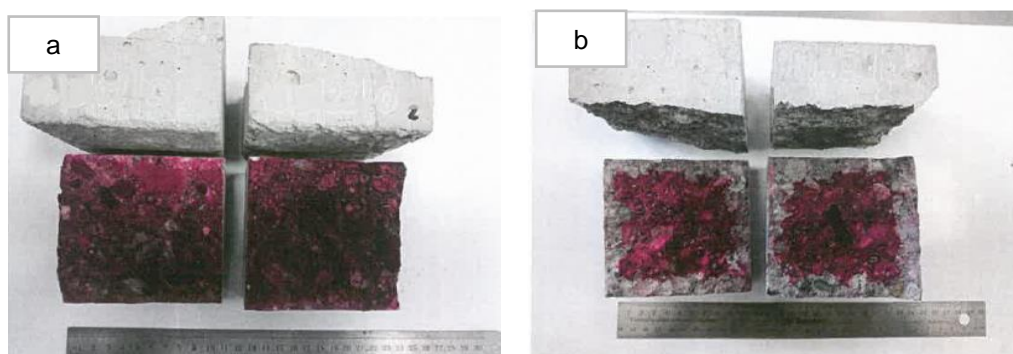
Brak odporności na działanie wody pod ciśnieniem wykazał beton wykonany przy wykorzystaniu mieszanki popiołu dennego i lotnego, który już w trakcie dojrzewania stracił szczelność struktury w wyniku negatywnego zjawiska ekspansji chemicznej. Na uwagę zasługuje mała maksymalna głębokość wniknięcia wody dla betonu wykonanego na lekkim kruszywie kompozytowym UCLA_2 i UCLA_F3, których uzyskane wartości maksymalne nie przekroczyły 25 mm i były niższe od głębokości wniknięcia wody dla betonu referencyjnego M0 od 15 do 20 mm.

Do kolejnego badania – oznaczenia głębokości karbonatyzacji wytypowano tylko cztery betony ze względu na takie same wartości wskaźnika w/c czyli M0, M1, M2, M3 i M4. Pozostałe betony wykonane z wykorzystaniem płatków odpadowego PET oraz mieszanin popiołów i żużli charakteryzowały się wyższym wskaźnikiem wodno-cementowym ze względu na korektę receptur związanych z uzyskaniem wymaganych właściwości reologicznych i te nie zostały zakwalifikowane do badań odporności na karbonatyzację.

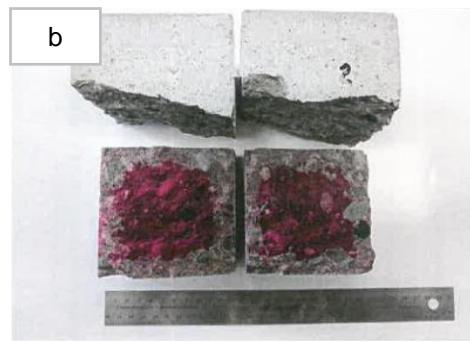
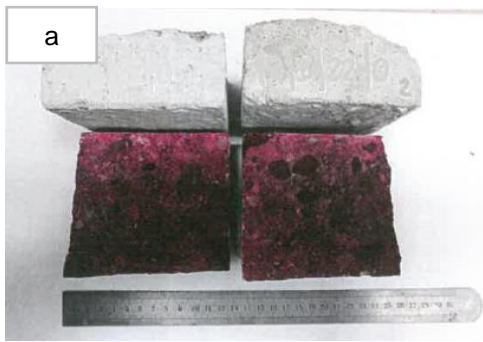
Jako definicję karbonatyzacji można przyjąć, że jest to destrukcyjny proces zmian fizyko-chemicznych w stwardniałym zaczynie cementowym w wyniku długotrwałego oddziaływania CO₂. W wyniku karbonatyzacji powstaje podstawowy produkt reakcji czyli węglan wapnia CaCO₃, który przyczynia się do obniżenia pH betonu, decydując tym samym o zaburzeniu trwałości konstrukcji żelbetowych w aspekcie korozyjnego wpływu na stal zbrojeniową. Do oceny potencjalnej odporności betonu na karbonatyzację wykorzystano procedurę normową PN-EN 12390-12 polegającą na ocenie głębokości karbonatyzacji (zmiany pH betonu) w próbkach poddanych oddziaływaniu CO₂ o stężeniu 3% w ustalonych warunkach temperaturowo-wilgotnościowych (wilgotność RH=60% oraz temperatura 20°C) przez okres 70 dni, wykorzystując także możliwość badań w terminach pośrednich czyli po 7 i 28 dniach. Jako wskaźnika użyto fenoloftaleiny do oceny grubości strefy skarbonatyzowanej. Naniesienie tego odczynnika na powierzchnię świeżego przełamu betonu powoduje zabarwienie betonu nieskarbonatyzowanego na kolor fioletowy. Warstwa betonu skarbonatyzowanego nie ulega zabarwieniu. Jako graniczną wielkość rozdzielającą obie fazy betonu przyjmuje się pH ~ 8,5 do 9,0 (Gołda, i in., 2020). Zdjęcia próbek świadków przed badaniem oraz próbek po 70 dniach ekspozycji na dwutlenek węgla w ustalonych warunkach zostały zaprezentowane na rysunkach 139-143.



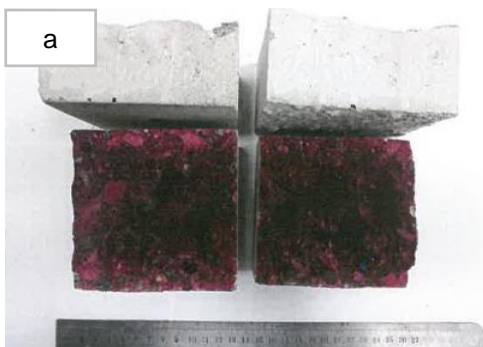
Rysunek 139. Widok próbek betonu M0 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)



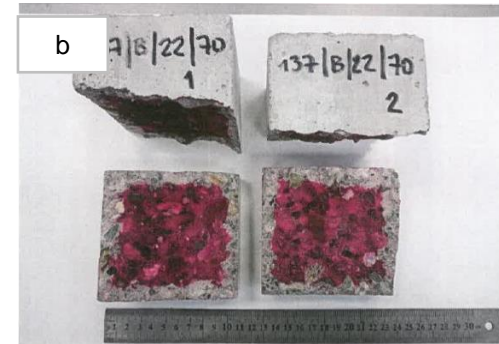
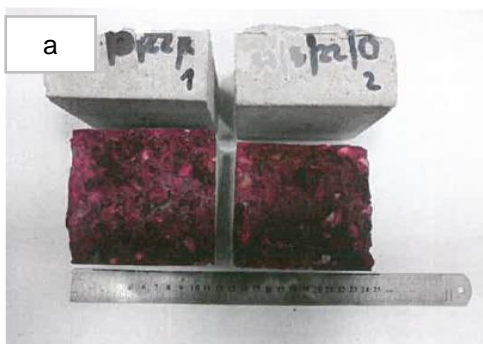
Rysunek 140. Widok próbek betonu M1 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)



Rysunek 141. Widok próbek betonu M2 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)



Rysunek 142. Widok próbek betonu M3 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)



Rysunek 143. Widok próbek betonu M4 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)

W tabelicy 56 zestawiono informacyjnie wyniki oceny głębokości karbonatyzacji (grubości strefy skarbonatyzowanej) dla pomiarów po 7, 28 i 70 dniach ekspozycji wykonanych w sposób wskazany w przedmiotowej normie PN-EN 12390-12.

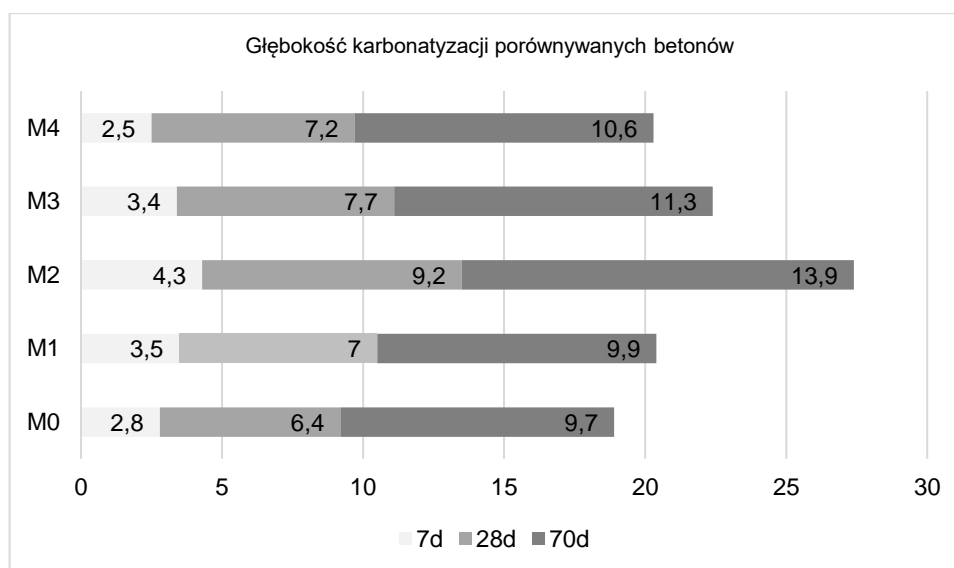
Tabela 56. Wyniki badań pomiarów głębokości karbonatyzacji

Czas ekspozycji na działanie CO ₂	Średnia głębokość karbonatyzacji d _k [mm]				
	Beton referencyjny żwirowy	Beton na kruszywie UCLA_1	Beton na kruszywie UCLA_1s	Beton na kruszywie UCLA_2	Beton na kruszywie UCLA_F3
7 dni	2,8	3,5	4,3	3,4	2,5
28 dni	6,4	7,0	9,2	7,7	7,2
70 dni	9,7	9,9	13,9	11,3	10,6

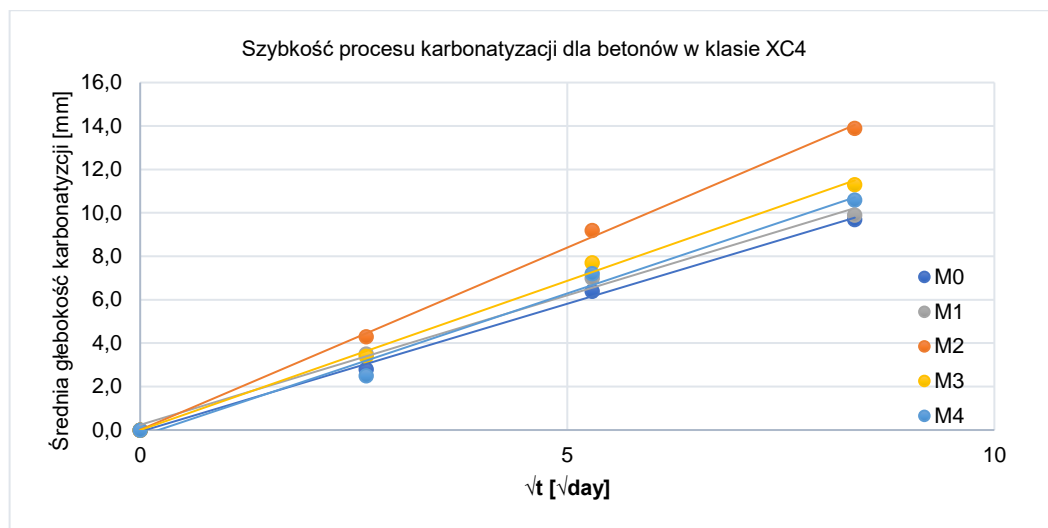
Jako kryterium oceny wyników (głębokości strefy skarbonatyzowanej) posłużono się tablicą 4.4 N Eurokod EN 1992-1-1:2004+AC:2008 dla klasy ekspozycji XC4 dla klasy konstrukcji S1 która dopuszcza maksymalną grubość otuliny zbrojenia 15 mm.

Na podstawie, określonej w badaniach głębokości karbonatyzacji oraz wymaganej ze względu na środowisko grubości otuliny zbrojenia, potwierdzono, że wszystkie betony spełniły wymagania dla przyjętego kryterium oceny.

Głębokość karbonatyzacji w żadnym z badanych betonów po 70 dniach badania nie przekroczyła wartości wymaganego, minimalnego otulenia czyli 15 mm.



Rysunek 144. Porównanie głębokości karbonatyzacji badanych betonów



Rysunek 145. Porównanie szybkości przebiegu procesu karbonatyzacji badanych betonów

Analizując równocześnie rys. 144 i rys. 145 można stwierdzić, że w przypadku betonów wykonanych na kruszywach naturalnych oraz kruszywach UCLA_F3 początkowe wartości wskazują, że proces do 7 dnia następuje najwolniej. Przy analizie głębokości karbonatyzacji po 28 dniach widać, że dla betonu referencyjnego tempo postępu karbonatyzacji i zwiększenia strefy skarbonatyzowanej pozostaje niezmiennie, natomiast przyspiesza proces dla betonów serii M2 (czyli o najniższej wytrzymałości i szczelności), a stabilizuje się dla pozostałych betonów. Analizując cały okres badawczy można stwierdzić, że najszybciej proces karbonatyzacji postępował dla serii M2 oraz M3, a porównywalne tempo poszerzenia strefy skarbonatyzowanej odnotowano dla serii referencyjnej M0 oraz serii M1 i M4.

9.5 Cyrkularność betonów wykonanych przy zastosowaniu UCLA

Jednym z podstawowych założeń gospodarki obiegu zamkniętego jest pełna cyrkularność wytworzonego materiału czyli możliwość jego ponownego użycia. W ramach prac badawczych związanych z potwierdzeniem możliwości aplikacji i ponownego użycia betonów wytworzonych przy zastosowaniu lekkiego kruszywa ultrakompozytowego przeprowadzono badania w których próbki sześciennie jakie pozostały po badaniach niszczących zostały przekruszone na laboratoryjnej kruszarce szczękowej. W wyniku tego działania uzyskano kruszywo o frakcji 0-16 mm, z której odseparowano frakcję 2-16 mm (rys.146).



Rysunek 146. Kruszywo powstałe z przekruszenia próbek betonów wykonanych przy częściowym udziale kruszyw UCLA

Dla tak przygotowanej próbki kruszywa wykonano podstawowe badania (analiza sitowa, zawartość pyłów, gęstość i nasiąkliwość – tab.57) pozwalające na zaprojektowanie stosu okruszowego i receptury betonu.

Tabela 57. Zestawienie wyników badań podstawowych cech fizycznych kruszyw uzyskanych z przekruszenia betonów wykonanych na UCLA

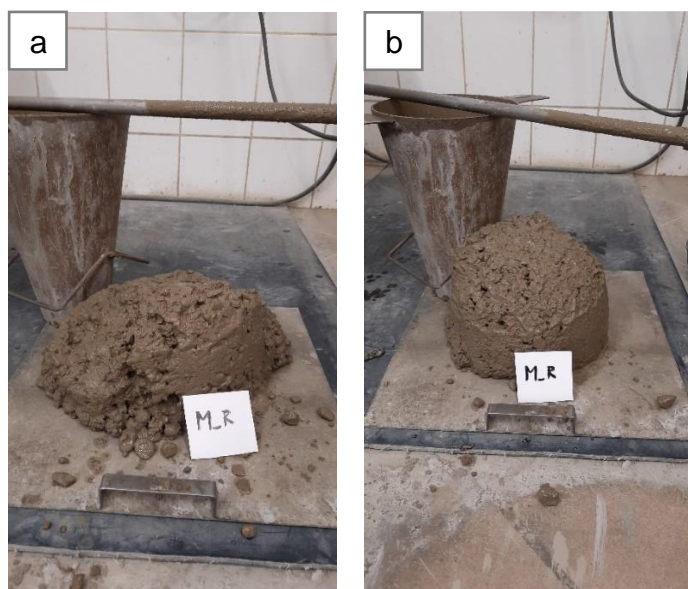
Charakterystyka kruszywa		Oznaczenie kruszywa
Właściwości	Metoda badania	Grys betonowy "R"
Gęstość objętościowa ziaren [Mg/m ³]	PN-EN 1097-6:2013-11 Aneks A	2,47
Nasiąkliwość WA24, [%]		5,35
Pozostałość na sicie - udział frakcji [%]	PN-EN 933-1	
16		0,4%
8		16,0%
4		35,7%
2		15,1%
1		12,3%
0,5		9,7%
0,25		5,2%
0,125		2,7%
0,063		1,6%
0		1,3%

Recepturę betonu MR zaprojektowano na cemencie CEM I 42,5 R-NA o parametrach jak w tabelicy 1 przy założeniu spełnienia wymagań klasy wytrzymałości C25/30 i klasy ekspozycji XC4 przy założonym wskaźniku wodno-cementowym $w/c = 0,55$. W porównaniu do poprzednich składów mieszanki kruszywowych przedstawionych w tabelicy 6, zdecydowano się wykorzystać kruszywa z recyklingu frakcją 2-16 mm jako zamiennik frakcji 8/16 – tab.54.

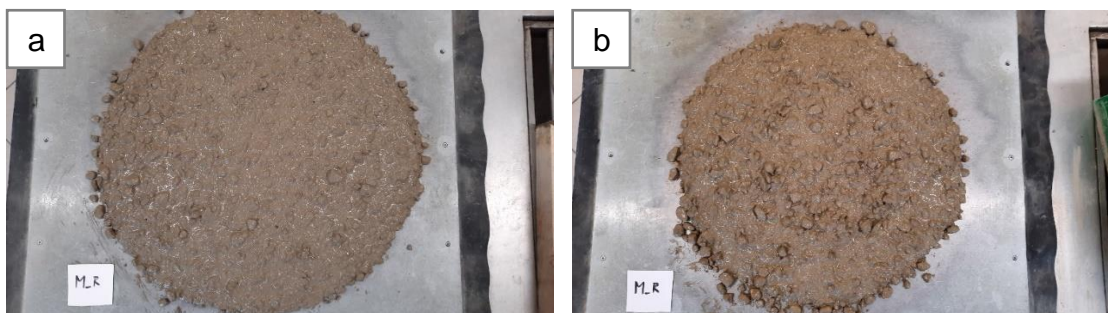
Tabela 58. Kompozycja stosu kruszywowego dla betonu MR

Seria	Skład procentowy mieszanki kruszywowej			
	0/2 mm	2/8 mm	8/16 mm	Grys betonowy R
MR	36%	18%	34%	12%

Założona konsystencja mieszanki betonowej mierzonej za pomocą opadu stożka miała mieścić się w przedziale 180 +/- 20 mm i miała być regulowana domieszką plastyfikującą na bazie lignosulfonianów wapniowych (Isola BV). Proces przygotowania składników do wykonania zarobów laboratoryjnych przeprowadzono w sposób analogiczny jak podczas poprzednich badań z tym, że nasączeniem kruszyw wykonano dla kruszywa z pozyskanego z recyklingu. Dla wykonanych mieszanek betonowych wykonano jak poprzednio badania konsystencji za pomocą dwóch normowych metod badawczych opadu stożka (rys. 147) oraz stolika rozplýwowego (rys.148) oraz badania gęstości i zawartości powietrza w czasie $t=5$ min oraz po $t=60$ min od zakończenia mieszania wszystkich składników. Przy czym badaniem referencyjnym do spełnienia kryteriów akceptacji mieszanki do dalszych badań było badanie opadu stożka (PN-EN 12350-2) po 5 minutach od zakończenia procesu mieszania składników. Wyniki badań mieszanki betonowej w odniesieniu do mieszanki referencyjnej, którą tym razem była mieszanka M4 wykonana przy zastosowaniu kruszyw UCLA_F3 zestawiono w tablicy 59.



Rysunek 147. Badania konsystencji w czasie za pomocą metody opadu stożka **a/** $t=5$ min **b/** $t=60$ min



Rysunek 148. Badania konsystencji w czasie za pomocą metody stolik rozplýwu **a/** t=5min, **b/** t=60 min

Tabela 59. Zestawienie wyników badañ mieszanki betonowej ocenianych składow

Receptura	Opad stożka [mm]		Rozplýw [mm]		Zawartość powietrza [%]	
	t=5 min	T=60 min	t=5 min	T=60 min	t=5 min	T=60 min
M4	190	160	565	540	2,7	2,9
MR	180	130	550	470	2,8	3,0

W przypadku wprowadzenia do stosu okruszowego kruszywa pochodzącego z przekruszenia betonów wykonanych na UCLA w ilości 12% obj. kruszywa odnotowano porównywalną konsystencję początkową do mieszanki M4, jednakże po upływie czasu odnotowano nieco wyższy spadek konsystencji wynikający przede wszystkim ze znacznie bardziej rozwiniętej powierzchni ziaren kruszywa z recyklingu i ich nieco innej tekstury. Dodatkowo wykonano badania głębokości penetracji wody pod ciśnieniem po 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych. Wyniki porównanie zostały zeprezentowane w tablicy 60.

Tabela 60. Wartości wytrzymałości na ściskanie i na rozciąganie przy rozłupywaniu wraz z oceną procentowej zmiany odniesieniu do wytrzymałości betonu referencyjnego

Seria	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu [MPa]			Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem [mm]	
	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni	28 dni	56 dni	90 dni	max	średnia
M4	27,9	34,2	39,5	40,3	2,2	2,5	2,6	20	20
MR	24,9 12%↓	36,6 7%↑	43,5 10%↑	48,0 19%↑	2,7 22%↑	2,9 16%↑	3,1 19%↑	40	30

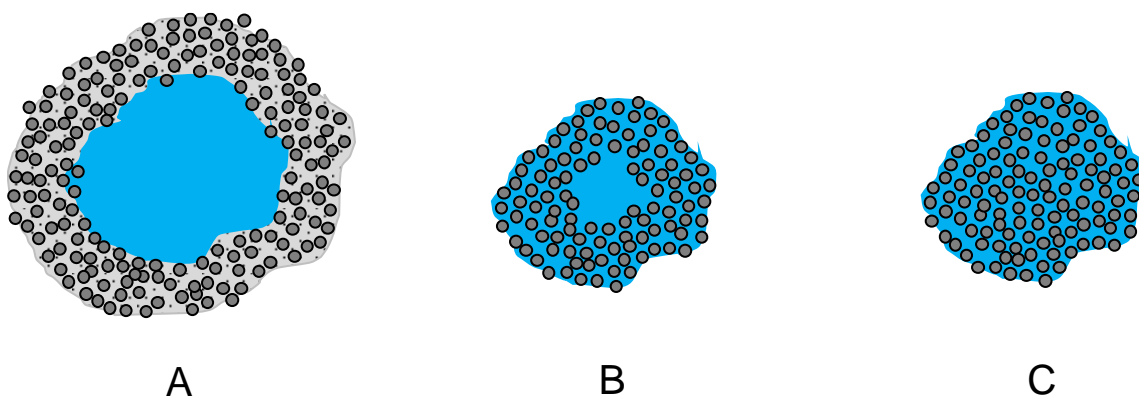
Porównanie właściwości stwardniałych betonów przeprowadzono dla wyników wytrzymałości na ściskanie badanych w terminach 7, 28, 56 i 90 dni oraz dla wytrzymałości na rozłupywanie badanych po 28,56 i 90 dniach.

Wprowadzenie do składu receptury betonu kruszywa pochodzącego z recyklingu próbek badawczych betonów wykonanych przy użyciu kruszyw kompozytowych od M1 do M4 nie wpłynęło znacznie na zmiany cech reologicznych mieszanki betonowej. Natomiast w porównaniu do betonów wykonanych na kruszywie UCLA_F3 (M4) zaobserwowano zdecydowanie pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne. W porównaniu do wytrzymałości na ściskanie badanej po 28 dniach odnotowano wzrost o 7% , a dla wytrzymałości na ściskanie badanej po 90 dniach wzrost, aż o 19% w porównaniu do referencji (M4). Zaobserwowano także, że po 90 dniach uzyskano wynik zbliżony do wytrzymałości na ściskanie betonów serii M0 czyli betonów wykonanych w 100% na kruszywach naturalnych. W przypadku porównania z referencją (M4) wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu widać znaczne poprawienie tego parametru odpowiednio od 16% do 22% w zależności o terminu badania. Jest to związane z wprowadzeniem ziaren o rozwiniętej powierzchni i wzmocnieniem strefy kontaktowej zaprawa-kruszywo. Również w tym przypadku osiągnięto wyniki zbliżone do betonu wykonanego na kruszywie naturalnym (M0). To doświadczenie (co prawda przeprowadzone na jednostkowym przypadku) wskazuje, że w przypadku betonów wykonanych przy wykorzystaniu lekkich kruszyw ultrakompozytowych istnieje możliwość ich ponownego wykorzystania bez znaczącej utraty właściwości betonu z którego takie kruszywa pozyskano.

10. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i opisanych w niniejszej rozprawie ich rezultatów można dowieść, że postawione tezy badawcze znalazły w znacznym zakresie potwierdzenie w zaprezentowanych i opisanych wynikach.

Według **pierwszej** postawionej tezy, zastosowanie obróbki termicznej płatków z odpadowego PET z drobnoziarnistą strukturą ubocznych produktów spalania (UPS) w odpowiednich warunkach termicznych i przy zachowaniu odpowiedniej wzajemnej proporcji materiałów, pozwoliło na uzyskanie syntetycznych lekkich kruszyw. Modyfikacja procesu produkcji prowadzącą do zmiany budowy pojedynczego ziarna była konsekwencją poczynionych obserwacji i analiz uzyskanych wyników badań zarówno wytworzonych kruszyw jak i cementowych kompozytów wykonanych z ich zastosowaniem. Zmiana kilku kluczowych parametrów procesu w technologii wytwarzania m.in. sposobu dozowania składników, ich proporcji czy też sposobu obróbki termicznej zaowocowała zasadniczymi zmianami w budowie ziarna formowanych kruszyw. Od ziarna z wyraźnie zaznaczonym litym rdzeniem z PET i otoczką mineralną (A) o budowie warstwowej, poprzez ziarno z wyraźnie zaznaczoną pustką powietrzną w środku jako pozostałością po rdzeniu z PET (B), skończywszy na ziarnie charakteryzującym się jednolitą strukturą (C), gdzie osnowę stanowi termoplastyczny polimer PET, a wypełnienie w całej strukturze drobnoziarnisty uboczny produkt spalania.



W zależności od budowy ziarna; lekkimi kruszywami kompozytowymi (CLA) nazwano kruszywa o budowie A, a lekkimi kruszywami ultrakompozytowymi (UCLA) kruszywa o budowie B i C.

Wykonane badania kompozytów na bazie cementu z zastosowaniem kruszyw UCLA w funkcji zamiennika części kruszywa naturalnego potwierdziły znaczną część **drugiej** postawionej tezy, że zastosowanie PET w betonie po uprzednim wytworzeniu na jego bazie kruszywa jest możliwe i nie wpływa na utratę właściwości reologicznych mieszanki betonowej oraz na pogorszenie jego trwałości w sprawdzanych aplikacjach.

Jak można było przypuszczać zastosowanie w betonach, lekkich syntetycznych kruszyw miało wpływ na obniżenie gęstości wykonanych kompozytów cementowych i przełożyło się na nieznaczne obniżenie właściwości mechanicznych takich jak wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu czy wytrzymałość na zginanie. Jednakże zmiany tych właściwości dla wybranych kruszyw nie były takie istotne jeśli ocenie podlegały w kontekście obniżenia gęstości kompozytów cementowych. Wyniki badań trwałościowych dla zdefiniowanych metod badawczych, czyli głębokości penetracji wody pod ciśnieniem czy odporności na karbonatyzację potwierdziły, że betony wykonane przy użyciu lekkich kruszyw ultrakompozytowych wykazują właściwości opisujące trwałość zbliżoną do betonu referencyjnego. Dodatkowo kruszywa UCLA podobnie jak inne sztuczne kruszywa lekkie (popiołoporyt, keramzyt) zastosowane w kompozycjach samorozlewnych podkładów podłogowych wykazały pozytywny wpływ na minimalizację zmian liniowych. W przypadku oceny trwałości kruszyw kompozytowych wykonanych na bazie politereftalanu etylenu narażonego na oddziaływanie silnie alkalicznego środowiska zaczynu cementowego potwierdzono, że w przypadku zastosowania trwałego połączenie fizycznego tego materiału z wypełniaczem mineralnym ryzyko zainicjowania destrukcyjnej reakcji hydrolizy PET jest znikome. Reasumując, można stwierdzić, że lekkie kruszywa ultrakompozytowe (UCLA) jako kruszywa budowlane to potencjalnie nowy kierunek na zagospodarowanie odpadów i to odpadów o skrajnie różnych właściwościach. Niewątpliwą zaletą tego typu technologii wytwarzania kruszyw sztucznych jest możliwość łączenia różnych materiałów z grup termoplastycznych polimerów oraz mineralnych odpadów z procesów spalania.

Uzyskane wyniki badań opracowanych kruszyw UCLA wskazują, że cechują się one właściwościami interesującymi z punktu widzenia zastosowania ich jako zamiennika naturalnych kruszyw w kompozytach cementowych. Kruszywo kompozytowe UCLA można także scharakteryzować poprzez trzy główne aspekty ekologiczne istotne dla gospodarki dążącej do zrównoważonego rozwoju:

- możliwość zagospodarowania problematycznych odpadów trudnych do ponownego wykorzystania w powszechnie stosowanych technologiach recyklingu (zgodnie z ideą GOZ – Gospodarki Obiegu Zamkniętego),
- możliwość redukcji energii niezbędnej do ich produkcji w porównaniu do innych syntetycznych lekkich kruszyw,
- możliwość zastąpienia części kruszyw naturalnych w dedykowanych aplikacjach.

Należy mieć na uwadze, że docelowe zastosowanie opracowanych kruszyw lekkich wymaga dodatkowych i szczegółowych badań pod kątem innych potencjalnych aplikacji i stosowanych materiałów do ich wytworzenia. Otrzymane wyniki wskazują kierunek rozwoju i metodologię badań zarówno od strony technologii jak i właściwości samych kruszyw syntetycznych i produktów z nich wytworzonych.

Celem niniejszej pracy było opracowanie technologii wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego na bazie PET i drobnoziarnistych mineralnych materiałów odpadowych, przy wypełnieniu dodatkowych założeń:

- możliwość stworzenia nowego produktu w 100% pochodzącego z materiałów odpadowych;
- zaprojektowanie możliwie najprostszej technologii wytwarzania;
- zminimalizowanie wpływu na środowisko nowej technologii wytwarzania materiału poprzez obniżenie ilości dostarczonej energii niezbędnej do syntezy lub wykorzystania ciepła odpadowego z innych procesów produkcyjnych;
- stworzenie pełnowartościowego zamiennika materiałów pochodzących z wyczerpalnych źródeł np. zasobów kruszyw naturalnych (kopalnych).

Wyniki prac eksperymentalnych opisanych w niniejszej dysertacji pozwalają na sformułowanie szeregu wniosków potwierdzających spełnienie celu badawczego założonego przez autora:

1. Lekkie kruszywa kompozytowe wytworzone z surowców odpadowych mogą stanowić obiecujące uzupełnienie bazy kruszyw sztucznych i wartościowy zamiennik kruszyw naturalnych,
2. CLA i UCLA to „zielone” kruszywa kompozytowe wykonane w 100% z materiałów odpadowych w zaprojektowane w zgodzie z założeniami strategii ReSOLVE gwarantującej zrównoważony rozwój i skutecznie realizującej ideę gospodarki obiegu zamkniętego GOZ ,
3. W zależności od przyjętej metody wytwarzania oraz zastosowanych materiałów wejściowych można kontrolować proporcje i zużycie danego rodzaju składnika oraz właściwości uzyskanego kruszywa pod kątem projektowanej aplikacji,
4. Technologia produkcji tego kruszywa na skalę przemysłową zakłada wykorzystanie istniejących instalacji umożliwiających zagospodarowanie ciepła odpadowego,
5. Zastosowanie takiego kruszywa lekkiego w funkcji składnika betonu / zamiennika kruszywa naturalnego pozwala obniżyć ciężar wykonanych elementów, a przez to obniżyć koszty związane z transportem np. prefabrykatów.

Z reguły własności kompozytu są modelowane pod jego konkretne zastosowanie. W przypadku materiałów użytych do projektowanego kompozytu, podstawowym celem była eliminacja ich niekorzystnych cech i właściwości niepożądanych w przyszłym środowisku „pracy” czyli betonie.

Prace i eksperymenty jakie wykonano potwierdziły definicję kompozytu podaną przez Broutmana i Krocka oraz Barghezana.

Cechy kompozytu według definicji		Potwierdzenie cech na podstawie badań i obserwacji dla kruszywa UCLA
Kompozyt jest materiałem wytworzonym w wyniku przemyślanego działania człowieka	✓	Kruszywo UCLA zostało zaprojektowane w konkretnym celu, do dedykowanej aplikacji z wytypowanych materiałów problematycznych do zagospodarowania
Kompozyt składa się z co najmniej dwóch różnych pod względem chemicznym lub fizycznym materiałów-komponentów	✓	Kruszywo UCLA to kompozyt składający się dwóch materiałów tworzywa sztucznego PET oraz mineralnego ubocznego produktu spalania
Skład kompozytu, udział poszczególnych komponentów i ich rozmieszczenie są projektowane w celu osiągnięcia zakładanych cech	✓	Skład, udział procentowy składników oraz proces wytwarzania kruszywa UCLA pozwolił na modelowanie właściwości wytworzonych kruszyw i osiągnięcie optymalnych cech.
Kompozyt charakteryzuje się takimi właściwościami, jakich nie mają, komponenty osobno i ma właściwości lepsze lub nowe w stosunku do nich	✓	Kruszywo UCLA w przeciwieństwie do jego osobnych składników ma właściwości umożliwiające jego ponowne zastosowanie i inteligentne zagospodarowanie odpadów wykorzystanych do jego wytworzenia.
Poszczególne fazy (osnowa i napełnienie) są połączone w taki sposób, aby mogły być wykorzystane ich zalety i nie ujawniały się potencjalne wady	✓	Połączenie składników czyli PET i UPS wyeliminowały jego wady w dedykowanej aplikacji jako składnika betonu. Zaobserwowano zdecydowaną poprawę właściwości reologicznych świeżych mieszanek, poprawę właściwości mechanicznych stwardniałych betonów czy zmodyfikowanych zapraw, eliminację negatywnego wpływu i niekorzystnych zjawisk (ekspansja, hydroliza PET) oraz możliwych defektów związanych z delaminacją i brakiem przyczepności do zaczynu cementowego.
Kompozyt jest materiałem zewnętrznie monolitycznym, jednakże z widoczną granicą przenikania się komponentów	✓	Analizując pojedyncze ziarno kruszyw UCLA można potwierdzić, że materiał jest jednolity, analizując przełom widać granice przenikania się i styku składników kompozytu.

Reasumując, cel badawczy pracy został osiągnięty, a postawione tezy badawcze zostały potwierdzone.

Obecnie prace związane z modyfikacją technologii wytwarzania kruszyw kompozytowych są w dalszym ciągu kontynuowane. Celem prowadzonych, dodatkowych badań jest taka optymalizacja procesu, aby móc stosować pokonsumenckie opakowania z tworzyw sztucznych (przede wszystkim opakowań) bez konieczności segregacji i separacji różnych typów tworzyw sztucznych (HDPE, LDPE) i materiałów (papier) oraz ich mycia. Takie działanie niewątpliwie obniży koszty uzyskania półproduktu i usprawni proces recyklingu takich opakowań. Wstępne wnioski z doświadczeń potwierdzają, że taki proces jest możliwy, a wyniki uzyskane dla wytworzonych kruszyw są obiecujące.

Kolejnymi krokami w pracach nad rozwojem tej technologii powinna być implementacja tej technologii do warunków przemysłowych oraz potwierdzenie możliwości wytwarzania przedmiotowego kruszywa w takiej skali z oczywistą modyfikacją procesu. Dodatkowo zasadnym wydaje się kontynuacja badań nad rozszerzeniem możliwości aplikacyjnych takiego kruszywa w tym także badań potwierdzających możliwość jego zastosowania czy to jako składnika zapraw suchych czy też składnika betonów w popularnych technologiach.

W ramach realizacji badań opracowano dwa zgłoszenia patentowe oraz uzyskano jedno zastrzeżenie patentowe. Wielokrotnie rozwiązania prezentowano na międzynarodowych wystawach innowacji uzyskując nagrody i wyróżnienia za poziom innowacyjności i unikalne podejście do zagospodarowania odpadów oraz próbę częściowego rozwiązania problemów z zanieczyszczeniem tworzywami sztucznymi.

Literatura

1. Azhdarpour A.M., M.R. Nikoudel, M. Taheri, The effect of using polyethylene terephthalate particles on physical and strength-related properties of concrete; A laboratory evaluation, *Constr. Build. Mater.* 109 (2016) 55–62,
2. Abdel Moti, H. M., and Mustafa, M. A., 2019. Use of Polypropylene Waste Plastic Pellets as Partial Replacement for Fine Aggregate in Concrete, *University Of Khartoum Engineering Journal*, 9(1).
3. Abdel-Azim, I.A. Attia, Making polymer concrete and polymer mortar using synthesized unsaturated polyester resins from poly (ethylene terephthalate) waste, *Polym. Adv. Technol.* 6 (11) (1995) 688—692.
4. Abdel-Azim, Unsaturated polyester resins from poly (ethylene terephthalate) waste for polymer concrete, *Polym. Eng. Sci.* 36 (24) (1996).
5. Abdullahi Ahmad, Kabiru & Usman, Nura & Masirin, Mohd & Ahmed, Anwar. (2016). Reinforcement of Asphalt Concrete Mixture using Recycle Polyethylene Terephthalate Fibre. *Indian Journal of Science and Technology*. Vol 9. 10.17485/ijst/2016/v9i46/107143.
6. Akcaozoglu S, Atis CD, Akcaozoglu K. An investigation on the use of shredded pet waste bottles as aggregate in lightweight concrete. *Waste Manage* 2010;32:285–90.
7. Albano, C., Camacho, N., Hernandez, M., Matheus, A., Gutierrez, A., 2009. Influence of content and particle size of waste pet bottles on concrete behavior at different w/c ratios. *Waste Manage.* 29, 2707–2716.
8. Almeshal, I., Tayeh, B. A., Alyousef, R., Alabduljabbar, H., and Mohamed, A. M., 2020. Eco-friendly concrete containing recycled plastic as partial replacement for sand, *Journal of Materials Research and Technology*.
9. Alqahtani, F. K., Ghataora, G., Khan, M. I., and Dirar, S., 2017. Novel lightweight concrete containing manufactured plastic aggregate, *Construction and Building Materials*, 148, 386-397.
10. Al-Tulaian BS., Al-Shannag MJ., Al-Hozaimy AR., 2016. Recycled plastic waste fibers for reinforcing Portland cement mortar. *Construction and Building Materials* 127, 102–110.
11. Anwar G. S. i R. Hashmi S. A. , Use of postconsumer plastics as a partial replacement for sand in concrete, *Waste Management & Research*, 1993
12. Arioiz O, Kilinc K, Karasu B, Kaya G, Arslan G, Tuncan M, et al. A preliminary research on the properties of lightweight expanded clay aggregate. *Journal of the Australian Ceramic Society* 2008;44(1):23–30.
13. B.S. Al-Tulaian, M.J. Al-Shannag, A.R. Al-Hozaimy, Recycled plastic waste fibers for reinforcing Portland cement mortar, *Construction and Building Materials* 127 (2016) 102–110.
14. Belay Kassa Rebecca , Christopher Kanali, Nathaniel Ambassah, Engineering Properties of Polyethylene Terephthalate Fibre Reinforced Concrete with Fly Ash as a Partial Cement Replacement, *Civil and*

- Environmental Research, ISSN 2224-5790 (Paper) ISSN 2225-0514 (Online)
DOI: 10.7176/CER, Vol.11, No.6, 2019.
15. Belmokaddem M. , A. Mahi, Y. Senhadji, B.Y. Pekmezci, Mechanical and physical properties and morphology of concrete containing plastic waste as aggregate. *Constr. Build. Mater.* 257 (2020) 119559. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119559.
 16. Belmokaddem, M.; Mahi, A.; Senhadji, Y.; Pekmezci, B.Y. Mechanical and physical properties and morphology of concrete containing plastic waste as aggregate. *Constr. Build. Mater.* 2020, 257, 119559.
 17. Benosman A, Mouli M, Taibi H, Belbachir M, Senhadji Y, Bahlouli I, Houivet D (2017) The chemical, mechanical and thermal properties of pet—mortar composites containing waste PET. *Environ Eng Manag Journal* 16:1489–1505.
 18. Benosman, A.S, Mouli, M., Taibi, H., Belbachir, M., Senhadji, Y., Behloul, I., Houivet, D. (2012). Mineralogical study of Polymer-Mortar Composites with PET polymer by means of spectroscopic analyses. *Materials Sciences and Applications* 3(3): 139-150.
 19. Benosman, A.S., Taïbi, H., Mouli, M. (2016). Performances Mécaniques et Durabilité des Composites Mortier-PET, Recherche et Développement dans la Revalorisation et l'Allocation des Déchets du PET en Génie Civil. Maison d'édition: Editions universitaires européennes EUE."
 20. Bentur A., Igarashi S. Kovler K., Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing wet lightweight aggregates. *Cement and Concrete Research*, Vol.31,2001, 1587-1591
 21. Bentz D., Influence of internal curing using lightweight aggregates on interfacial transition zone percolation and chloride ingress in mortars, *Cement and Concrete Composites*, Vol.31, 2009, 285-289
 22. *Beton. Technologie i metody badań.* Praca zbiorowa, redakcja naukowa prof. Jan Deja, Kraków 2020.
 23. Bimestre, B.H., Saron, C., 2012. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. *Mat. Res.* 15 (3).
 24. Bodzek-Kochel, M., Bunikowska, B., Sołtysik, B., (2013) Hydroliza zasadowa źródłem odzysku poli(tereftalanu) etylenu. *Przetwórstwo Tworzyw* 2.
 25. Boer, Emilia & Jedrczak, Andrzej & Kowalski, Zygmunt & Kulczycka, Joanna & Szpadt, Ryszard. (2009). A review of municipal solid waste composition and quantities in Poland. *Waste management (New York, N.Y.)*. 30. 369-77. 10.1016/j.wasman.2009.09.018.
 26. Bogucka J., Jasiczak J. The influence of moisture content in the mature expanded clay concrete on its microcracking process, *Congress on Structural Lightweight Aggregate Concrete*, Sandefjord 1995, 444-451
 27. Bremner, Theodore W., Li htwei ht Concrete, An Environmentally-Friendly Material", *International Symposium on Sustainable Development of the Cement and Concrete Industry*, ed. V.M. Malhotra, Ottawa, Canada, Oct. 21-23, 1998, 8 pp.

28. Sung C.Y., Y.I. Kim, Experimental study on rainfall runoff reduction effects by permeable polymer block pavement, *J. Korean Soc. Agric. Eng.* 54 (2) (2012)
29. Sung C.Y., Y.I. Kim, Strength of porous polymer concrete and growth properties of plant within planting polymer block using unsaturated polyester resin *Trans Tech Publications, Adv. Mater. Res.* 687 (2013)
30. Cabalski K., Radzikowski M. (2010), Grunty antropogeniczne w dokumentowaniu warunków geologicznoinżynierskich dla badań drogowych – wybrane problemy [w:] „Przegląd Geologiczny” (red.) Gąsiewicz A., vol. 59, nr 9/2, s. 886-891, Warszawa.
31. Cao, Y.; Huang, B.; De Schutter, G.; Vandecasteele, C. Influence of PET waste addition on the mechanical and durability properties of concrete" *Cement and Concrete Composites* Rok publikacji: 2012 Strony: 1084-1089
32. CEN/TR 16639:2014 Use of k-value concept, equivalent concrete performance concept and equivalent performance of combinations concept
33. Chidiac SE, Mihaljevic SN. Performance of dry cast concrete blocks containing waste glass powder or polyethylene aggregates. *Cement Concr Compos* 2011;33(8):855–63.
34. Chiou I.J, Wang KS, Chen CH, Lin YT. Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash. *Waste Manage* 2006;26(12):1453–61. doi: 10.1016/j.wasman.2005.11.024
35. Chładzyński S., Garbacik A., “Cementy wieloskładnikowe w budownictwie”. Stowarzyszenie Producentów Cementu. Kraków, 2008.
36. Chładzyński S., Skrzypczyński R., „Zaprawy murarskie. Część 1: Rodzaje i właściwości”. *Izolacje*, nr 4, s. 55-60, (2011).
37. Choi, Y.W., Chung, J.S., Moon, D.J., Shin, H.C., Hwang, Y.T. (2002) An experimental study on the properties of lightweight aggregate concrete using waste PET bottles. *Proc. Korea Concr. Inst.* 14 (2): 211-216. doi: 10.4334/JKCI.2004.16.1.079
38. Choi, Y.W., Moon, D.-J., Chung, J.-S., Cho, S.-K., 2005. Effects of waste PET bottles aggregate on the properties of concrete. *Cem. Concr. Res.* 35, 776–781.
39. Choi, Y.W., Moon, D.J., Kim, Y.J., Lachemi, M., 2009. Characteristics of mortar and concrete containing fine aggregate manufactured from recycled waste polyethylene terephthalate bottles. *Construct. Build. Mater.* 23, 2829e2835. [https:// doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.036](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.036).
40. Ciarán J. Lynn, Ravindra K. Dhir, Gurmel S. Ghataora, Roger P. West, Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete, *Construction and Building Materials*,
41. Cusson D., Hoogeveen T., Internal curing of high-performacne concrete with pre-soaked fine lightweight aggregate for prevention of autogenous shrinkage cracking, *Cement and Concrete Research*, Vol.38., No.6, 2008, 757-765
42. De Brito J., Evangelista L., Silvestre JD. Chapter 11 - Equivalent functional unit in recycled aggregate concrete. Pages 293-327.

43. De Brito J., Evangelista L., Silvestre JD. Chapter 11 - Equivalent functional unit in recycled aggregate concrete. Pages 293-327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102480-5.00011-7>.
44. Del Rey R., Alba J., Ramis J., Sanchis V.J.: New absorbent acoustic materials from plastic bottle remnants. *Materiales de Construcción* 61 (2011), 547-558.
45. Dębska B., *Modification of Polymer Composites by Polyethylene Terephthalate Waste [w:] Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, (pod red.) P.M. Visakh, Mong Liang 2015, Amsterdam: ELSEVIER INC, t. , s.195–212, ISBN/ISSN: 978-0-323-31306-3.
46. Dębska B. *Modyfikacja zapraw budowlanych ścinkami otrzymanymi z odpadowych tworzyw sztucznych 2017, PRZETWÓRSTWO TWORZYW*, 6, s.519–526, ISBN/ISSN: 1429-0472.
47. Domagała L., *Konstrukcyjne lekkie betony kruszywowe*, monografia, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2014
48. Domagała L., *Lekkie betony konstrukcyjne–projektowanie, wykonywanie, właściwości*, *Przegląd budowlany*, 2016
49. Drągowski A. (2010), *Charakterystyka i klasyfikacja gruntów antropogenicznych „Przegląd Geologiczny”* (red.) Gąsiewicz A., vol.58, nr 9/2, s. 868—872, Warszawa.
50. Ducman V. Mirtič. B. *Lightweight aggregate processed from waste materials. Advances in Science and Technology (Volume 68)*, 12th International ceramics congress part G (2010)
51. Dutta, S., et al., (2016) *An Overview on the Use of Waste Plastic Bottles and Fly Ash in Civil Engineering Applications. Procedia Environmental Sciences* 35: 681 – 691. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.067>
52. Dutta, S., Mandal, J.N., (2013). *Feasibility study on waste plastic water bottles as encasements of stone columns for ground improvement. Int. Symp. on Design and Practice of Geosynthetic-Reinforced Soil Structures*, University of Bologna, Bologna, Italy, 379-388.
53. Dvorak, R., and Kosior, E. (2009). “Plastics recycling: challenges and opportunities doi:10.1098/rstb.2008.0311.” *Philosophical Transaction of The Royal Society B Vol.364, Issue 1526*, pp.2115-2126,
54. E. Rahmani, M. Dehestani, M.H.A. Beygi, H. Allahyari, I.M. Nikbin, *On the mechanical properties of concrete containing waste PET particles*, *Constr. Build. Mater.* 47 (2013) 1302–1308.
55. Ellen MacArthur Foundation, *Stiftungsfonds für Umweltökonomie und Nachhaltigkeit (SUN) and McKinsey Center for Business and Environment, Growth Within: A Circular Economy Vision for a Competitive Europe (2015)*. (Rozwój wewnętrzny: Wizja gospodarki o obiegu zamkniętym dla konkurencyjnej Europy).
56. Ellen MacArthur Foundation, *SUN i McKinsey Center for Business and Environment, GrowthWithin: A Circular Economy Vison for a Competitive Europe (2015)*. Na podstawie: S.Heck. M.Rogers, P.Carrol, *Resource*

- Revolution (2015), Europe: waste-to-energy capacity by country 2021 | Statista, CEWEP
57. F. Mahdi, H. Abbas, A.A. Khan, Strength characteristics of polymer mortar and concrete using different compositions of resins derived from postconsumer PET bottles, *Constr. Build. Mater.* 24 (1) (2010) 25–36.
 58. Ferreira, L., de Brito, J., Saikia, N., 2012. Influence of curing conditions on the mechanical performance of concrete containing recycled plastic aggregate. *Constr. Build. Mater.* 36, 196–204.
 59. Ferreira, L., de Brito, J., Saikia, N., 2012. Influence of curing conditions on the mechanical performance of concrete containing recycled plastic aggregate. *Constr. Build. Mater.* 36, 196–204.
 60. Ferreira, Tanatiana, Guelbert MG, Ana S, Leszczynski C, Carlos, Jorge CG. Pet Packaging And 230 Recycling : A Sustainable Economic Vision For The Planet. In: XXVII National Meeting of 231 Production Engineering. 2007 . p. 1 11.
 61. Filipe Figueiredo, Pamela da Silva, Eriton R. Botero, Lino Maia. Concrete with partial replacement of natural aggregate by PET aggregate—An exploratory study about the influence in the compressive strength[J]. *AIMS Materials Science*, 2022, 9(2): 172-183.
 62. Foti D.: Preliminary analysis of concrete reinforced with waste bottles PET fibers. *Construction and Building Materials* 2011, vol. 25, s. 1906–1915.
 63. Fraternali, F., Ciancia, V., Chechile, R., Rizzano, G., Feo, L., Incarnato, L., 2011. Experimental study of the thermo-mechanical properties of recycled PET fiberreinforced concrete. *Compos. Struct.* 93, 2368–2374. "
 64. Fraternali, F., Spadea, S., Berardi, V.P., 2014. Effects of recycled PET fibres on the mechanical properties and seawater curing
 65. Frigione M. Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete. *Waste Manage* 2010;30:1101–6.
 66. Gao Y, Romero P, Zhang H, Huang M, Lai F. Unsaturatedpolyester resin concrete: a review. *Constr Build Mater.*2019;228:116709. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116709.
 67. Garcia, Maria & Oliveira, M. & Neto, Teresa & Meira Castro, Ana C.. (2021). Performance of mortars with PET. *Journal of Material Cycles and Waste Management.* 23. 10.1007/s10163-020-01160-w.
 68. Ge Z, Sun R, Zhang K, Gao Z, Li P (2013) Physical and mechanical properties of mortar using waste Polyethylene Terephthalate bottles. *Constr Build Mater* 44:81–86.
 69. Giergiczny Z., Ostrowski M., Baran T., 2016. Wpływ popiołów lotnych krzemionkowych na wybrane właściwości kompozytów cementowych. *Materiały konferencyjne: Popioły z energetyki.*
 70. Giergiczny Z., *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
 71. Glinicki M.A., *Beton ze zbrojeniem strukturalnym. XXV Ogólnopolskie warsztaty pracy projektanta konstrukcji, Szczyrk, Vol.I, pp.279-308, 2010*

72. Gołda A, Górak P., Juszczyk T., Sok Heng S. Badanie betonu w konstrukcji w świetle aktualnych norm i wytycznych . SPBT w Polsce, ISBN 978-83-927207-2-0
73. Gorazda, K., Tarko, B., Wzorek, Z., Nowak, A.K., Kulczycka, J., Henclik, A., 2016. Characteristic of wet method of phosphorus recovery from polish sewage sludge ash with nitric acid. *Open Chem.* 14, 37e45. <https://doi.org/10.1515/>
74. Gorazda, K., Wzorek, Z., Tarko, B., Nowak, A.K., Kulczycka, J., Henclik, A., 2013. Phosphorus cycle-possibilities for its rebuilding. *Acta Biochim. Pol.* 60 (4),725e730.
75. Gouasmi, M.T., Benosman, A.S., Taïbi, H., Belbachir, M., Senhadji Y., (2015). Effect of a Composite Aggregate on the Durability of Mortars. *Journal of Chemistry and Materials Research* 3: 26–31.
76. Gouasmi, M.T., Benosman, A.S., Taïbi, H., Belbachir, M., Senhadji Y., (2016). The physicothermal properties of mortars made of composite aggregates "PET- siliceous sand". *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(2): 409-415. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2017.11.009>
77. Górak P., Postawa P. Lekkie kruszywo ultrakompozytowe – ekologiczne i użyteczne wykorzystanie odpadów mineralnych i sztucznych. *Materiały Budowlane* 598 (6): 56-59. DOI: 10.15199/33.2022.06.08
78. Górak P., Postawa P., Kret J., Patent Pat.236670 Lekkie kruszywo kompozytowe
79. Górak P., Postawa P., Kret J., Zgłoszenie patentowe P.438178 Sposób otrzymywania lekkiego kruszywa ultrakompozytowego
80. Górak P., Postawa P., Kret J., Zgłoszenie patentowe P.438179 Lekkie kruszywo ultrakompozytowe
81. Górak P., Postawa P., Trusilewicz L.N., Kalwik A., Cementitious eco-composites and their physicochemical/mechanical properties in Portland cement-based mortars with a lightweight aggregate manufactured by upcycling waste by-products; *Journal of Cleaner Production*; Volume 289, 20 March 2021, 125156
82. Górak P., Postawa P., Trusilewicz L.N., Łagosz A., Lightweight PET based composite aggregates in Portland cement materials - Microstructure and physicochemical performance; *Journal of Building Engineering* 34 (2021) 101882
83. Górak, P., Postawa, P., Trusilewicz, L.N., 2020. Lightweight composite aggregates as a dual end-of-waste product from PET and anthropogenic materials. *J. Clean.Prod.* 256 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120366>.
84. Góralczyk S., Kukielska D. (2011), Produkcja kruszyw z surowców wtórnych, [w:] „Kruszywa” (red.) nr 4/2011 s. 33-38
85. Góralczyk S., Kukielska D.(2013), Surowce wtórne bazą zasobową do produkcji kruszyw, *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej*, Vol. 136, nr 43, S.49—59, Wrocław

86. Guendouz, M., Debieb, F., Boukendakdji, O., Kadri, E. H., Bentchikou, M., & Soualhi, H. (2016). Use of plastic waste in sand concrete. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(2), 382–389.
87. Gui L., Ozbakkaloglu T, Use of recycled plastics in concrete: A critical review, *Waste Management* Volume 51, May 2016, Pages 19-42, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.005>
88. Gullon, I.M., Esperanza, M., Font, R., 2001. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET). *Journal Applied Analytical Pyrolysis* 58–59, 635–650.
89. GUS, Bank Danych Lokalnych, <https://bdl.stat.gov.pl/bdl/start>
90. Han, C.-G., Hwang, Y.-S., Yang, S.-H., Gowripalan, N., 2005. Performance of spalling resistance of high performance concrete with polypropylene fiber contents and lateral confinement. *Cement and Concrete Research*. 35, 1747–1753.
91. Han, C.-G., Hwang, Y.-S., Yang, S.-H., Gowripalan, N., 2005. Performance of spalling resistance of high performance concrete with polypropylene fiber contents and lateral confinement. *Cement and Concrete Research*. 35, 1747–1753.
92. Hannawi K, Kamali-Bernard S, Prince W. Physical and mechanical properties of mortars containing PET and PC waste aggregates. *Waste Manage* 2010;30:2312–20.
93. Hanumantha Rao C., i Dinesh Y., Strength characteristics of fibre reinforced concrete using recycled PET. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, Vol. 8, s. 92-98, 2017
94. Habib, Md Zakaria, Md Masud Alom, and Md Mozammel Hoque. "Concrete production using recycled waste plastic as aggregate." *J. Civ. Eng. IEB* 45 (2017): 11-17.
95. Hernandez-Olivera, F., Barluenga, G., 2004. Fire performance of recycled rubberfilled high-strength concrete. *Cement Concrete Research* 34, 109–117.
96. <https://cbepolska.pl/iii-seminarium-zagospodarowanie-ubocznych-produktow-spalania.html>
97. https://commission.europa.eu/statistics_pl
98. https://plasticseurope.org/pl/wp-content/uploads/sites/7/2021/12/AF-Plastics-the-facts-2021_250122.pdf
99. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>.
100. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/roczniki-statystyczne/roczniki-statystyczne/rocznik-statystyczny-przemyslu-2021,5,15.html>
101. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/roczniki-statystyczne/roczniki-statystyczne/rocznik-statystyczny-przemyslu-2021,5,15.html>
102. <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20181212STO21610/odpady-z-tworzyw-sztucznych-i-recykling-w-ue-fakty-i-mity>.
103. <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20181212STO21610/odpady-z-tworzyw-sztucznych-i-recykling-w-ue-fakty-i-liczby>

104. <https://www.europarl.europa.eu/resources>
105. <https://www.wwf.org.au/news/blogs/plastic-waste-and-climate-change-whats-the-connection#gs.4gzb4l>
106. Hycnar J. (2013), Ekonomiczne aspekty gospodarki ubocznymi produktami spalania węgla (ups) „Energetyka”, (red.) Kołakowski T.E., nr 5 (707)/Rocznik 66, Warszawa
107. Mercante, C. Alejandrino, J.P. Ojeda, J. Chini, C. Maroto, N. Fajardo, Mortar and concrete composites with recycled plastic: A review, *Science and Technology of Materials*, Volume 30, Supplement 1, 2018, Pages 69-79, ISSN 2603-6363
108. Irwan, J.M.; Asyraf, R.M.; Othman, N.; Koh, H.B.; Annas, M.M.K.; and Faisal, S.K. (2013, November). The Mechanical Properties of PET Fiber Reinforced Concrete From Recycled Bottle Wastes. In *Advanced Materials Research* .Vol. 795, pp. 347-351.
109. Ismail, Z.Z., Al-Hashmi, E.A., 2008. Use of waste plastic in concrete mixture as aggregate replacement. *Waste Manage.* 28, 2041–2047.
110. J.-H. J. Kim, C.-G. Park, S.-W. Lee, S.-W. Lee, J.P. Won, Effects of the geometry of recycled PET fiber reinforcement on shrinkage cracking of cement-based composites, *Composites: Part B* 39 (2008) 442–450.
111. Jaivignesh, B., and Sofi, A., 2017, July. Study on mechanical properties of concrete using plastic waste as an aggregate. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 80, No. 1, p. 012016).
112. Jo B.W. , S.K. Park, J.C. Park, Mechanical properties of polymer concrete made with recycled PET and recycled concrete aggregates, *Construct. Build. Mater.* 22 (2008) 2281–2291, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.009>.
113. John Fullerton, *Regenerative Capitalism: How Universal Principles and Patterns Will Shape Our New Economy* (Capital Institute, 2015). (Regeneracyjny kapitalizm: Jak powszechne zasady i wzorce ukształtują naszą nową gospodarkę).
114. Jones, P.; Comfort, D. The construction industry and the circular economy. *Int. J. Manag. Cases* 2018, 20, 4–15.
115. Juki, M. I., Khairunnisa, M., Mohd, K., Annas, M., Koh, H.B., Norzila, O. , Aeslina, A. K., Muhammad Roslan, A., Faisal, S. K. (2013). Development of concrete mix design nomograph containing polyethylene terephthalate (PET) as fine aggregate. *Advance Materials Research*. 701. 12-16.
116. Kabziński, A. (2012), Prognoza zapotrzebowania i produkcji kruszyw w Polsce w latach 2012-2020 (+2), *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*”, (red.) M. Karpiński-Rzepa, nr 6, s. 84-89, Kraków.
117. Kamińska M., *Badania wybranych właściwości fizycznych lekkich kruszyw kompozytowych*, Praca Inżynierska 2021.
118. Kandasamy, R.; and Murugesan, R. (2011). Fibre reinforced concrete using domestic waste plastics as fibres. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6(3), 75-82.

119. Karahan, O., Atis_, C.D., 2011. The durability properties of polypropylene fiber reinforced fly ash concrete. *Mater. Des.* 32, 1044–1049.
120. Kim JHJ., Park CG., Lee SW., Won JP. 2008. Effects of the geometry of recycled PET fiber reinforcement on shrinkage cracking of cement-based composites. *Composites: Part B* 39, 442–50
121. Kim, S.B., Yi, N.H., Kim, H.Y., Kim, J.-H.J., Song, Y.-C., 2010. Material and structural performance evaluation of recycled PET fiber reinforced concrete. *Cement Concr. Compos.* 32, 232–240.
122. Krishna, R.; Mishra, J.; Meher, S.; Das, S.K.; Mustakim, S.; Singh, S.K. Industrial solid waste management through sustainable green technology: Case study insights from steel and mining industry in Keonjhar, India. *Mater. Today Proc.* 2020, 33, 5243–5249
123. Koziół, W. Kawalec, P. (2008), *Kruszywa budowlane i drogowe w Polsce i Unii Europejskiej*, „Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne”, (red.) M. Karpiński-Rzepa, nr 3, s. 62-65, Kraków
124. Kolhapure, B.K., Chavan, A., Irshad, A., Amar, B., Patel, H., 2018. Eco friendly concrete by partial replacement of sand by shredded pieces of PET plastic bottles. *Int. Res. J. Eng. Tech.* 5 (5), 1259–1263.
125. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014 (M. P. nr 101, poz. 1183).
126. Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M. (1997), *Energetyka a ochrona środowiska*, Wyd. 4 zm. i rozsz., Warszawa.
127. Kurdowski W. *Chemia cementu i betonu rok wydania: 2010*. ISBN: 978-83-91315-24-8
128. Latosińska J., Zeolitization of sewage sludge ash with a fusion method , *Journal of Ecological Engineering* Volume 17, Issue 5, Nov.2016, pages 138-146
129. Lee, Z.H.; Paul, S.C.; Kong, S.Y.; Susilawati, S.; Yang, X. Modification of waste aggregate PET for improving the concrete properties. *Adv. Civil Eng.* 2019, 2019, 6942052
130. Li, M., Quian, C.X., Sun, W., 2004. Mechanical properties of high-strength concrete after fire. *Cement Concrete Research* 34, 1001–1005.
131. LNEC E-391. *Concrete: determination of carbonation resistance*. LNEC, Lisbon,
132. Lo T., Cui H., Tang W., Leung M., The effect of aggregate absorption on pore area at interfacial zone of lightweight concrete, *Constuction and Building Materials*, Vol.22, 2008, 623-628.
133. Lopez, M. del M.C., Pernas, A.I.A., Lopez, M.J.A., Latorre, A.L., Vilari~no, J.M.L., Rodríguez, V.G., 2014. Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Mater. Chem. Phys.* 147 (3).
134. Lutze D., Berg W. (2010), *Popiół lotny w betonie*, Wyd.2 zm., s. 17, Warszawa.
135. Łącka-Matusiewicz, M., Fraś, K. (2012), *Wpływ zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla na redukcję emisji CO2 do środowiska*

- [w:] Popioły z energetyki. XI Międzynarodowa Konferencja pt. „Popioły z Energetyki”. (red.) Szczygielski T., 19, 131-150
136. Łuczak-Wilamowska B. (2011), Możliwości zastosowania popiołów-odpadów przemysłu energetycznego do uszczelniania i rekultywacji składowisk odpadów [w:] (red.) Pinińska J., Frankowski Z. nr 446 (2), s.477-481, Warszawa. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego,
 137. Machniak Ł., Kozioł W. (2014), Kruszywa alternatywne – baza zasobowa i kierunki wykorzystania w budownictwie, [w:] „Kruszywa” (red.) Lerch D., nr 4/2014, s.28-33, Katowice.
 138. Markus Bernhardt, Hilde Tellesbø, Harald Justnes, Kjell Wiik (2013) Mechanical properties of lightweight aggregates. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 2731–2743 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.013>
 139. Marthong, Comingstarful. "Effects of PET fiber arrangement and dimensions on mechanical properties of concrete." *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering* 8, no. 2 (2015): 111-120. doi:10.1080/19373260.2015.1014304.
 140. Marzouk, O.Y., Dheilly, R., Queneudec, M., 2007. Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites. *Waste Manage.* 27, 310–318.
 141. Maitlo, G., Ali, I., Maitlo, H. A., Ali, S., Unar, I. N., Ahmad, M. B., ... & Afridi, M. N. (2022). Plastic waste recycling, applications, and future prospects for a sustainable environment. *Sustainability*, 14(18), 11637.
 142. Mohammed A.A., Modelling the mechanical properties of concrete containing PET waste aggregate. *Constr. Build. Mater.* 150 (2017) 595-605. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.05.154
 143. Mrowiec B. , Plastics in the circular economy (CE). *The Journal of Institute of Environmental Protection-National Research Institute*, 29 (2018) 16-19. doi:10.2478/oszn-2018-0017.
 144. Namakula, H. (2017) Physical and Mechanical Experimental Investigation of Concrete incorporated with Polyethylene Terephthalate (PET) Fibres; *European International Journal of Science and Technology*, 6(8),31-41
 145. Neville A.M – Właściwości betonu.(Properties of concrete).Wydawnictwo Polski Cement. Kraków 2012 (5th edition)
 146. Nibudey R.N. , Nagarnaik P.B., Parbat D.K., Pande A.M., “ Compressive Strength and Sorptivity Properties of PET Fiber Reinforced Concrete”, *International Journal of Advances in Engineering and Technology* , September 2014 pp 1206-1216.
 147. Nibudey, R., Nagarnaik, P., Parbat, D., Pande, A., 2013. Strength and fracture properties of post consumed waste plastic fiber reinforced concrete. *Int. J. Civ. Struct. Environ. Infrastruct. Eng. Res. Dev. (IJCSEIERD)*, 9–16.
 148. Ochi, T., Okubo, S., Fukui, K., 2007. Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber. *Cement Concrete Composites* 29, 448–455.

149. OENORM B 3329:2009-06-01 OENORM B 3329:2009-06-01. Vergussmörtel - Anforderungen und Prüfmethode. Grout - Requirements and test methods of cement-based composites.
150. Pacheco-Torgal, F., Ding, Y., Jalali, S., Properties and durability of concrete containing polymeric wastes (tyre rubber and polyethylene terephthalate bottles): An overview. *Construction and Building Materials*, 2012, 30, s.714-724;
151. Pachowski J. (2004), Odpady elektrowniane i ciepłownicze [w:] Ocena i badania wybranych odpadów przemysłowych do wykorzystania w konstrukcjach drogowych. Instytut Badawczy Dróg i Mostów w Warszawie. Pr. Spec. (red.) Sybilski D., s.127-175, Warszawa.
152. Panimayam, S. A., Chinnadurai, P., Anuradha, R., Pradeesh, K., and Jaffer, A. U., 2017. Utilisation of waste plastics as a replacement of coarse aggregate in paver blocks, *International Journal of ChemTech Research* ISSN, 2455-9555
153. Pelisser, F., Montedo, O.R.K., Gleize, P.J.P., Roman, H.R., 2012. Mechanical properties of recycled PET fibers in concrete. *Mater. Res.* 15, 679–686.
154. Pereira de Oliveira LA., Castro-Gomes JP. 2011. Physical and mechanical behaviour of recycled PET fibre reinforced mortar. *Construction and Building Materials* 25, 1712–17. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.044>.
155. Pereira, A.L. de Oliveira Junior, A.G. Fineza, Optimization of mechanical properties in concrete reinforced with fibers from solid urban wastes (PET bottles) for the production of ecological concrete. *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 837-848.
156. Pezzi, L., De Luca, P., Vuono, D., Chiappetta, F., Nastro, A., 2006. Concrete products with waste's plastic material (bottle, glass, plate). *Materials Science Forum* 514– 516, 1753–1760.
157. Pietrzak, A., Ocena wpływu recyklatów z butelek PET na wybrane właściwości betonu. *Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym*, 2018, 7(1), 51-56;
158. Pirzada, R. A., Kalra, T., and Laherwal, F. A. (2018). Experimental Study on Use of Waste Plastic as Coarse Aggregate in Concrete with Admixture Superplasticizer Polycarboxylate Ether, *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, 5(03), 558-563
159. Plastics Europe - Association of Plastic Manufacturers, An analysis of European plastics production, demand and waste data, *Plastics – the Facts 2021*, 05.02.2022,
160. Plastics Europe - <https://plasticseurope.org/sustainability/sustainable-use/sustainable-agriculture/> 13.07.2020
161. Plastics Europe - Raport roczny 2019, 04.05.2021, https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/raport_roczny_pep_updated.
162. PN-B-06565:2018-10 Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A1:2016-12

163. PN-B-06565:2022-08 Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08
164. PN-B-10104:2014-3 „Wymagania dotyczące zapraw murarskich ogólnego przeznaczenia. Zaprawy murarskie według przepisu, wytwarzane na miejscu budowy”.
165. PN-B-10114:2017-7 “Wymagania dotyczące zapraw tynkarskich ogólnego przeznaczenia. Zaprawy tynkarskie według przepisu, wytwarzane na miejscu budowy”.
166. PN-B-19707:2013-10 Cement.Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności
167. PN-EN 1015-11.2020-04 „Metody badań zapraw do murów -- Część 11: Określenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie stwardniałej zaprawy.”
168. PN-EN 1015-3.2000 „Metody badań zapraw do murów -- Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu).”
169. PN-EN 1097-6:2022-07 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Część 6: Oznaczanie gęstości ziarn i nasiąkliwości
170. PN-EN 12350-1:2011 Badanie mieszanki betonowej – Część 1: Pobieranie próbek
171. PN-EN 12350-7:2011 Badanie mieszanki betonowej – Część 7: Badanie zawartości powietrza. Metody ciśnieniowe.
172. PN-EN 12390-2:2011 Badania betonu – Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych
173. PN-EN 12390-3:2009 Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badania
174. PN-EN 12390-8:2019-08 Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.
175. PN-EN 12390-12:2020-06 – wersja angielska Badania betonu – Część 12: Oznaczanie odporności betonu na karbonatyzację – Przyspieszona metoda karbonatyzacji
176. PN-EN 12457-2:2006 Charakteryzowanie odpadów -- Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów -- Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)
177. PN-EN 12620+A1:2010 Kruszywa do betonu
178. PN-EN 13055:2016-07 Kruszywa lekkie
179. PN-EN 13055-1.2003 Kruszywa lekkie. Część 1: Kruszywa lekkie do betonu, zaprawy i rzadkiej zaprawy
180. PN-EN 13813:2003 - Podkłady podłogowe oraz materiały do ich wykonania – Materiały - Właściwości i wymagania
181. PN-EN 13892-1:2004 Metody badania materiałów na podkłady podłogowe -- Część 1: Pobieranie, wykonywanie i przechowywanie próbek do badań
182. PN-EN 13892-2:2004, „Metody badania materiałów na podkłady podłogowe. Część 2: Oznaczenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie.”

183. PN-EN 14216:2015-09 Cement. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów specjalnych o bardzo niskim cieple hydratacji
184. PN-EN 15167-1:2007 Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
185. PN-EN 1542:2000 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych - Metody badań - Pomiar przyczepności przez odrywanie.
186. PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości
187. PN-EN 196-2:2013-11 Metody badania cementu -- Część 2: Analiza chemiczna cementu
188. PN-EN 197-1:2012 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
189. PN-EN 197-5:2021-5 Cement. Część 5: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/C-M i cement wieloskładnikowy CEM VI
190. PN-EN 206+A2:2021-08 Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność
191. PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu - Część 1 Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
192. PN-EN 450-2:2006 Popiół lotny do betonu – Część 2 Ocena zgodności
193. PN-EN 933-3:2012 Badania geometrycznych właściwości kruszywo
194. PN-EN 998-1:2016-12 „Wymagania dotyczące zaprawy do murów. Część 1: Zaprawa do tynkowania zewnętrznego i wewnętrznego”.
195. PN-EN 998-2:2016-12 „Wymagania dotyczące zaprawy do murów. Część 2: Zaprawa do murowania”.
196. PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody -- Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
197. Ponikiewski T., Alwaeli Mohamed, Musioł K., Wykorzystanie odpadów typu PET w technologii betonów w kontekście gospodarki obiegu zamkniętegoW: Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2020 : Praca zbiorowa / Bogacka Magdalena, Pikoń Krzysztof (red.), 2021, Politechnika Śląska, s.83-88, ISBN 978-83-950087-8-8
198. Praveen, M., Shibi, V., Thomas, P., Eldho, V., 2013. recycled plastic as coarse aggregate for structural concrete. Int. J. Inn. Res. Sci. Eng. Techn. 2 (Issue 3).
199. Poradnik ITB nr 455/2010 – Badanie promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych
200. Rabar H. Faraj, Hunar F. Hama Ali, Aryan Far H. Sherwani, Bedar R. Hassan, Hogr Karim, Use of recycled plastic in self-compacting concrete: A comprehensive review on fresh and mechanical properties, Journal of Building Engineering, Volume 30, 2020, 101283,ISSN 2352-7102
201. Ramadevi, K., & Manju, R. (2012). Experimental Investigation on the Properties of Concrete With Plastic PET (Bottle) Fibres as Fine Aggregates. Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2(6), 42–46.

202. Raport IOS-PIB „GOSPODARKA ODPADAMI KOMUNALNYMI W POLSCE – analiza możliwości i barier zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych, pochodzących z selektywnego zbierania odpadów komunalnych, a kwestie GOZ”, Warszawa, czerwiec 2021 .
203. Raport Plastic Europe Polska 2022
204. Rebeiz K.S., Fowler D.W., Paul D.R.: Formulating and evaluating unsaturated polyester composite made with recycled PET. *Journal of Material Education* 13 (1991), 441-454.
205. Rebeiz K.S.: Time-temperature properties of polymer concrete using recycled PET. *Cement and Concrete Composites* 17 (1995), 119-124.
206. Rebeiz, K.S., (2006). Fowler. D.W., and Paul, D.R. “Recycling Plastics in Polymer Concrete Systems for Engineering Applications.” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.30, Issue 8, pp.809-825,
207. Rebeiz, K.S., Craft, A.P., 1995. Plastic waste management in construction: technological and institutional issues. *Resources, Conservation and Recycling* 15, 245–257.
208. Rebeiz, K.S., Fowler, D.W., Paul, D.R., 1991. Formulating and evaluating unsaturated polyester composite made with recycled PET.
209. Remadnia A, Dheilily RM, Laidoudi B, Queneudec M. Use of animal proteins as foaming agent in cementitious concrete composites manufactured with recycled PET aggregates. *Constr Build Mater* 2009;23:3118–23.
210. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów - Dz.U. 2020 poz. 10
211. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226, 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 (Dz.U. Nr 4, poz.29).
212. Rodrigues da Silva, Tulane & Azevedo, Afonso & Cecchin, Daiane & Marvila, Markssuel & Amran, Mugahed & Fediuk, Roman & Vatin, Nikolai & Karelina, Maria & Klyuev, Sergey & Szeląg, Maciej. (2021). Application of Plastic Wastes in Construction Materials: A Review Using the Concept of Life-Cycle Assessment in the Context of Recent Research for Future Perspectives. *Materials*. 14. 10.3390/ma14133549.
213. Rybołowicz P., Łagosz A., Uruski Ł., Adamski A. – Parametry charakteryzujące popioły lotne istotne w kontekście ich proekologicznego wykorzystania.
214. Sadrumontazi A., S. Dolati-Milehsara, O. Lotfi-Omran, A. Sadeghi-Nik, The combined effects of waste Polyethylene Terephthalate (PET) particles and pozzolanic materials on the properties of self-compacting concrete, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 2363–2373, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.107>.
215. Safi B., Saidi M., Aboutaleb D., Maallem M., 2013. The use of plastic waste as fine aggregate in the self-compacting mortars: Effect on physical and

- mechanical properties. *Construction and Building Materials* 43, 436–442. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.049>
216. Saikia N, de Brito J. Waste Polyethylene Terephthalate as an Aggregate in Concrete.
 217. Samiur Rubel M., Workability of concrete made with plastic waste. University of South Wales, s. 1-58, March 2019.
 218. Shafii, Mohd & Ling, Eunice & Shaffie, Ekarizan. (2019). The use of sewage sludge and its ash in construction and agriculture industry: A review *Jurnal Teknologi*. 81. 10.11113/jt.v81.13486.
 219. Sharma R., P.P. Bansal, Use of different forms of waste plastic in concrete – a review, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 473–482.
 220. Silva DA., Betioli AM., Gleize PJP., Roman HR., Gomez LA., Ribeiro, JLD. 2005. Degradation of recycled PET fibers in Portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 35, 1741-1746.
 221. Silva, R., De Brito, J., Saikia, N., 2013. Influence of curing conditions on the durability-related performance of concrete made with selected plastic waste aggregates. *Cement Concr. Compos.* 35, 23–31.
 222. Singh, J.; Ordoñez, I. Resource recovery from post-consumer waste: Important lessons for the upcoming circular economy *J. Clean. Prod.* 2016, 134, 342–353.
 223. Smol M., Kulczycka J., Henclik A., Gorazda K., Wzorek Z., The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy, *Journal of Cleaner Production*, Volume 95, 2015, Pages 45-54, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.051>.
 224. Stempkowska, A., Kęnyś, W., Pietrzyk, J., (2015). The influence of incinerated sewage sludge ashes physical and chemical properties in possibility of usage in red ceramic. *Mineral Resources Management* 31 (2): 109-122. <https://doi.org/10.1515/gospo-2015-0014>.
 225. Sushovan Dutta et al., “An Overview on the Use of Waste Plastic Bottles and Fly Ash in Civil Engineering Applications”, *Procedia Environmental Sciences* 35 (2016) 681 – 691
 226. Swift, G. and Wiles, D. M. (2004). “Degradable polymers and plastics in landfill sites. *Encyclopedia Polymer Science and Technology*, Vol.9, pp.40–51.
 227. Szczygielski T., (2014), *Przyczynki do Bezodpadowej Energetyki Węglowej (BEW)*,
 228. Tawfik M.E. , S.B. Eskander, Polymer concrete from marble wastes and recycled poly (ethylene terephthalate), *J. Elastomers Plast.* 38 (1) (2006).
 229. Thorneycroft J., Orr J., Savoikar P., Ball RJ., 2018. Performance of structural concrete with recycled plastic waste as a partial replacement for sand. *Construction and Building Materials* 161, 63-69.
 230. Trusilewicz, L., Nocuń-Wczelik, W., Górak, P., Woyciechowski, P. (2019). Early hydration calorimetric study of the sewage sludge incinerated waste streams Portland cement-based binders: technological implications. *Journal*

of Thermal Analysis and Calorimetry, <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08784-7>

231. Umasabor, R. I., Daniel, S. C., The effect of using polyethylene terephthalate as an additive on the flexural and compressive strength of concrete. *Heliyon*, 2020, 6(8), e04700;"
232. Uzunow E., Surowce odpadowe jako alternatywa wobec kruszyw naturalnych, *Kruszywa* [online] nr 4/2014, s. 36-39, Katowice.
233. Van Krevelen, D.W., 1990. *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1990, Volume 98, 2015, Pages 767-779
234. W.Kurdowski. *Chemia cementu i betonu rok wydania: 2010*, ISBN: 978-83-91315-24-8
235. Wang Y. , S. Backer, V.C. Li: An experimental study of synthetic fibre reinforced cementitious composites, *Journal of Materials Science*, 22, 1987, s. 4281-4291.
236. Welle, F. (2011). Twenty years of PET bottle to bottle recycling - an overview. *Resources, Conservation, and Recycling*, 55, 865-875
237. Wiliński D., Łukowski P., Rokicki G. 2016. Application of fibres from recycled PET bottles for concrete reinforcement. *J. Build. Chem.* 1, 1-9.
238. Wiliński, D., Zastosowanie odpadowego PET do wzmacniania betonu. *Materiały Budowlane*, 2012, 5, s.22-24"
239. Won J.-P., Jang C.-I., Lee S.-W., Lee S.- J., Kim H.-Y.: Long-term performance of recycled PET fibre-reinforced cement composites. *Construct. Build. Mater.* 24 (2010) s. 660 – 665;.
240. XXI Międzynarodowa Konferencja pt. „Popioły z Energetyki”. Zakopane, 22-24 października 2014 r
241. Yadong Li, et al., “Composite material from fly ash and post-consumer PET”, *Resources, Conservation and Recycling* 24 (1998) 87-93
242. Yin S., Tuladhar R., Shi F., Combe M., Collister T., Sivakugan N., 2015. Use of macro plastic fibres in concrete: A review. *Construction and Building Materials* 93, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.105>.
243. Záleská M. , M. Pavlíková, J. Pokorný, O. Jankovský, Z. Pavlík, R. Černý, Structural, mechanical and hygrothermal properties of lightweight concrete based on the application of waste plastics. *Constr. Build. Mater.* 180 (2018) 1-11. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.05.250.
244. Zebua, W. S. B., 2017. The influence of PET plastic waste gradations as coarse aggregate towards compressive strength of light concrete, *Procedia Engineering*, 171, 614-619.
245. Zych, T. Właściwości kompozytów cementowych z dodatkiem recyklatów PET, *Materiały konferencyjne - Dni Betonu 2008*.

Spis zamieszczonych tabel

Tabela 1. Formy odpadowego PET stosowane do kompozytów na bazie cementu

Tabela 2. Zestawienie wyników głębokości karbonatyzacji betonów (Silva i in.,2013).

Tabela 3. Wpływ dodatku sproszkowanego PET na redukcję urabialności

Tabela 4. Właściwości płatków PET (dane producenta - ERMAX)

Tabela 5. Wybrane właściwości chemiczne popiołów użytych do eksperymentu

Tabela 6. Wybrane właściwości fizyczne popiołów użytych do eksperymentu

Tabela 7. Zestawienie wyników badań podstawowych cech fizycznych kruszyw CLA

Tabela 8. Wybrane właściwości cementu CEM I 42,5 R użytego w badaniach

Tabela 9. Skład wyjściowy dla proporcji składników według referencji MIX 0

Tabela 10. Skład mieszanek kruszywowych badanych kompozytów cementowych

Tabela 11. Wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie badanych kompozytów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

Tabela 12. Wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie badanych kompozytów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

Tabela 13. Macierz zaplanowanego eksperymentu

Tabela 14. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_1$

Tabela 15. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_2$

Tabela 16. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_3$

Tabela 17. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_4$

Tabela 18. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_5$

Tabela 19. Ocena powstałego granulatu dla temperatury eksperyment $T_e = T_6$

Tabela 20. Macierz eksperymentu ze wstępną analizą

Tabela 21. Wybrane właściwości wytworzonych kruszyw

Tabela 22. Wybrane właściwości chemiczne i fizyczne surowców antropogenicznych użytych do eksperymentu

Tabela 23. Analiza chemiczna kruszyw UCLA metodą XRF

Tabela 24. Wybrane właściwości fizyczne kruszyw UCLA

Tabela 25. Zestawienie wyników badań promieniotwórczości naturalnej

Tabela 26. Wyniki badań uwalniania (wymywalności) metali ciężkich

Tabela 27. Porównanie wymywanych ilości metali ciężkich

Tabela 28. Charakterystyczne temperatury dla badania DSC kruszyw UCLA

Tabela 29. Charakterystyczne temperatury dla badania DSC oraz straty prażenia zgodnie z PN-EN 196-2 dla badanych kruszyw UCLA

Tabela 30. Parametry cementu CEM I 42,5 R-NA użytego w badaniach

Tabela 31. Skład mieszanek kruszywowych badanych kompozytów cementowych

Tabela 32. Wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie badanych kompozytów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

Tabela 33. Właściwości cementu CEM III/A użytego do badań

Tabela 34. Właściwości kruszyw naturalnych i sztucznych użytych do projektu – dostępnych na rynku

Tabela 35. Proporcje objętościowe składników zaprojektowanej receptury

Tabela 36. Opis kompozycji receptur przedstawiających udział objętościowy kruszyw

Tabela 37. Wygląd samorozlewnych mieszanek wykonanych na różnych kruszywach

Tabela 38. Wygląd przekroju beleczek po badaniu wytrzymałości na zginanie

Tabela 39. Ocena i klasyfikacja badanych podkładów podłogowych

Tabela 40. Sposoby przygotowania próbek i widok próbek do badań pull-off

Tabela 41. Porównanie właściwości wyprodukowanych kruszyw przed i po modyfikacji procesu wytwarzania

Tabela 42. Wybrane właściwości chemiczne i fizyczne mieszanek popiołowo-żużlowych

Tabela 43. Wybrane właściwości chemiczne popiołów

Tabela 44. Porównanie właściwości kruszyw wyprodukowanych na bazie mpż

Tabela 45. Porównanie właściwości wyprodukowanych kruszyw na bazie UPS z wielopaliwowej elektrociepłowni

Tabela 46. Receptury badanych betonów w zakresie składu stosu okruszowego

Tabela 47. Właściwości cementu CEM I 42,5 R-NA użytego w badaniach

Tabela 48. Zestawienie wyników badań mieszanki betonowej ocenianych składów

Tabela 49. Wizualny aspekt oceny konsystencji za pomocą metody opadu stożka po 5 minutach od wymieszania składników

Tabela 50. Wizualny aspekt oceny konsystencji dla badań rozplywu po 5 i 60 min.

Tabela 51. Wizualny aspekt oceny konsystencji za pomocą metody opadu stożka po 5 minutach od wymieszania składników dla mieszanek wymagających korekty

Tabela 52. Wizualny aspekt oceny konsystencji za pomocą metody opadu stożka po 5 minutach od wymieszania składników dla mieszanek po korekcie

Tabela 53. Wizualny aspekt oceny konsystencji dla badań rozplywu po 5 i 60 min.
po korekcie składu

Tabela 54. Wartości wytrzymałości na ściskanie i rozłupywanie badanych betonów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

Tabela 55. Ocena wytrzymałości na ściskanie w aspekcie klasy wytrzymałości betonu

Tabela 56. Wyniki badań pomiarów głębokości karbonatyzacji

Tabela 57. Zestawienie wyników badań podstawowych cech fizycznych kruszyw uzyskanych z przekruszenia betonów wykonanych na UCLA

Tabela 58. Kompozycja stosu kruszywowego dla betonu MR

Tabela 59. Zestawienie wyników badań mieszanki betonowej ocenianych składów

Tabela 60. Wartości wytrzymałości na ściskanie i rozłupywanie badanych betonów wraz z procentową zmianą w odniesieniu do wytrzymałości kompozytu referencyjnego

Spis zamieszczonych rysunków

Rysunek 1. Recykling odpadów tworzyw sztucznych w Europie w 2018 roku
(źródło: <https://www.europarl.europa.eu>)

Rysunek 2. Produkcja według zużycia i sposób przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych (źródło: <https://www.europarl.europa.eu>)

Rysunek 3. Produkcja według zużycia i sposób przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych (źródło: *Raport-Plastics-Europe-Polska-2022_PL*)

Rysunek 4. Skład procentowy zbieranych frakcji odpadów pokonsumenckich
(źródło: *Raport-Plastics-Europe-Polska-2022_PL*)

Rysunek 5. Zagospodarowanie recyklatów z tworzyw sztucznych (źródło: https://commission.europa.eu/statistics_pl)

Rysunek 6. Ilość odpadów wytworzonych w UE wg rodzaju Mg (źródło: Eurostat 2016)

Rysunek 7. Ilość odpadów wytworzonych w Polsce wg rodzaju Mg (źródło: Eurostat 2016)

Rysunek 8. Włókna z odpadowego PET (Abdulahi i in., 2016)

Rysunek 9. Włókna otrzymane z odpadowego PET (Wiliński i in., 2016)

Rysunek 10. Badania mieszanki betonowej za pomocą opadu stożka **a/** beton bez włókien, **b/** beton z włóknami PET – 0,1% (Wiliński i in., 2016)

Rysunek 11. Geometria włókien PET pochodzących z recyklingu **a/** typ prosty, **b/** typ karbowany oraz **c/** typ tłoczony, (Kim i in., 2007)

Rysunek 12. Redukcja powierzchni pęknięć skurczowych w zależności od rodzaju i ilości włókien PET z recyklingu (Kim i in., 2007)

Rysunek 13. Różne granulacje płatków z odpadowego PET stosowanych do badań (Figueiredo i in., 2022)

Rysunek 14. Frakcja drobna odpadowego PET uzyskana w młynku nożowym (Figueiredo i in., 2022)

Rysunek 15. Kruszywo z PET i piasku wytworzone w ekstruderze i rozkruszone (Gouasmi i in. 2019)

Rysunek 16. Wpływ dodatku płatków PET na konsystencję mieszanki betonowej (Albano i in. 2009)

Rysunek 17. Wpływ dodatku płatków PET na wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu (Albano i in., 2009)

Rysunek 18. Rodzaje odpadowego PET użytego w programie badawczym: **a/** Pc;
b/ Pf; **c/** Pp, (Fereira i in., 2012)

Rysunek 19. Wpływ rodzaju i ilości kruszywa na zmianę wskaźnika w/c wynikającą z konieczności uzyskania zakładanej konsystencji (Fereira i in., 2012)

Rysunek 20. Wygląd otrzymanego przez Choi kruszywa WPLA (Choi i in., 2005)

Rysunek 21. Zmiana urabialności w zależności od ilości zastosowanego kruszywa WPLA jako zamiennika piasku (Choi i in., 2005)

Rysunek 22. Wygląd otrzymanego przez Choi kruszywa WPLA na bazie piasku rzecznoego (Choi i in., 2009)

Rysunek 23. Wpływ zawartości kruszywa WPLA w zaprawie na rozwój wytrzymałości na ściskanie (Choi i in.,2009)

Rysunek 24. Wpływ zawartości kruszywa WPLA na głębokość dyfuzji jonów chlorkowych, (Gouasmi i in.,2017)

Rysunek 25. Schemat hydrolizy PET w środowisku alkalicznym (Wiliński i in.2016)

Rysunek 26. Struktura projektowanego ziarna kruszywa

Rysunek 27. Poglądowy schemat procesu wytwarzania kruszywa według metody (A)

Rysunek 28. Poglądowy schemat procesu wytwarzania kruszywa według metody (B)

Rysunek 29. Wygląd płatków PET wykorzystanych w eksperymencie

Rysunek 30. Analiza sitowa płatków PET

Rysunek 31. Zdjęcie SEM popiołu lotnego krzemionkowego (Giergiczny i in.,2016)

Rysunek 32. Zdjęcie SEM ziarna popiołu ze spalania osadów ściekowych (Latosińska 2016)

Rysunek 33. Rozkład ziarnowy popiołów wykorzystanych w eksperymencie

Rysunek 34. Kruszywo CLA (PET+ssFA) wytworzone metodą A

Rysunek 35. Przekrój ziarna kruszywa CLA (PET+ssFA) wytworzonego metodą A

Rysunek 36. a/ Kruszywo CLA_1 (PET+FA) wytworzone metodą B, **b/** Kruszywo CLA (PET+ssFA) wytworzone metodą B

Rysunek 37. a/ przekrój ziarna CLA_2 (PET+FA) wytworzonego metodą B, **b/** przekrój ziarna CLA_3 (PET + ssFA) wytworzonego metodą B

Rysunek 38. Analiza sitowa kruszyw CLA i płatków PET

Rysunek 39. Stolik rozplwowy do badania zapraw zgodnie z norma PN-EN 1015-3

Rysunek 40. Wyniki badań konsystencji (rozplw) dla – **a/**seria MIX 1, **b/**seria MIX2

Rysunek 41. Pielęgnacja próbek w komorze klimatycznej

Rysunek 42. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie dla – **a/**seria MIX 1, **b/**seria MIX2

Rysunek 43. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie dla – **a/**seria MIX 1, **b/**seria MIX2

Rysunek 44. Zapotrzebowanie na wodę i wskaźniki w/c dla **a/**seria 2-MIX 1, **b/**seria 2-MIX2

Rysunek 45. Wytrzymałości na ściskanie dla **a/**seria 2-MIX 1, **b/**seria 2-MIX2

Rysunek 46. Wytrzymałości na zginanie dla **a/**seria 2-MIX 1, **b/**seria 2-MIX2

Rysunek 47. Obraz SEM płatków PET w kompozycie 2P (powiększenie: **a)** x200, **b)** x 1000)

Rysunek 48.Obraz SEM/EDS przekroju próbki 2P w miejscu połączenia stwardniałego zaczynu cementowego z płatkami PET (powiększenie x1000)

Rysunek 49. Strefy/powierzchnie kontaktu kruszywa CLA_1 z zaprawą cementową w próbce B2a (powiększenie x1000), p.1 – ziarno piasku, p.2 – produkty hydratacji cementu, p.3 – ssFA, p.4 – PET zmienione pod wpływem zaczynu cementowego, p.5 – PET.

Rysunek 50. Obraz SEM dla kruszywa CLA_2 w kompozycie S2b (powiększenie x200)

Rysunek 51. Obraz strefy kontaktu kruszywa CLA_2 z zaprawą cementową w próbce S2b (powiększenie x 1000), p.1 - produkty hydratacji cementu, p.2 - PET, p.3 - ziarno FA

Rysunek 52. Obraz strefy kontaktu kruszywa CLA_3 z zaprawą cementową w próbce B2b (powiększenie x 200)

Rysunek 53. Schemat blokowy procesu dla projektowanego sposobu wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego

Rysunek 54. Schemat stanowiska do wytwarzania kruszywa CLA

Rysunek 55. Widok skrzyni układu sterowania i oraz dotykowego panelu sterowania grzałkami i silnikiem

Rysunek 56. Widok obrotowego pieca szklanego z fragmentem obudowy oraz grzałkami i czujnikami temperatury

Rysunek 57. Widok graficznego monitoringu temperatur procesu

Rysunek 58. Projektowany przebieg procesu i rozkładu temperaturach

Rysunek 59. Próbką mieszanki popiołowo-żuźlowej przed i po separacji na sicie 2,0 mm

Rysunek 60. Przykładowy przekrój ziarna kruszywa wytworzonego w $T_e=T_1$ – seria B1M

Rysunek 61. Widok ziarna z mikroskopu optycznego (powiększenie x100) – seria B1M

Rysunek 62. Przykładowy przekrój ziarna kruszywa wytworzonego w $T_e=T_2$ – seria B2M

Rysunek 63. Widok przekroju ziarna z mikroskopu optycznego (powiększenie x100) – seria B2M

Rysunek 64. Przykładowy przekrój ziarna kruszywa wytworzonego w $T_e=T_3$ - seria B3M

Rysunek 65. Widok przekroju ziarna z mikroskopu optycznego a/powiększenie x100 b/ powiększenie x500 - seria B3M

Rysunek 66. Widok przekroju ziarna z mikroskopu optycznego x40 - seria B4M

Rysunek 67. Wygląd ziarna kruszywa w poszczególnych etapach powstawania

Rysunek 68. Rozkład wielkości cząstek surowców antropogenicznych wykorzystanych do wytworzenia kruszyw UCLA

Rysunek 69. Dyfraktogram PET, popiołu lotnego i materiału kompozytowego (Yadong Li, i in.,1998)

Rysunek 70. Krzywe uziarnienia kruszyw UCLA

Rysunek 71. Kruszywo **UCLA_FA** wytworzone przez połączenie PET i popiołu lotnego krzemionkowego (FA)

Rysunek 72. Kruszywo **UCLA_ssFA** wytworzone przez połączenie PET i popiołu lotnego ze spalania osadów ściekowych (ssFA)

Rysunek 73. Kruszywo **UCLA_MPŻ** wytworzone przez połączenie PET i mieszanki popiołowo-żuźlowej (MPŻ)

Rysunek 74. Krzywa TG dla kruszywa UCLA_FA

Rysunek 75. Krzywa DSC dla kruszywa UCLA_FA

Rysunek 76. Krzywa TG dla kruszywa UCLA_ssFA

Rysunek 77. Krzywa DSC dla kruszywa UCLA_ssFA

Rysunek 78. Krzywa TG dla kruszywa UCLA_MPŻ

Rysunek 79. Krzywa DSC dla kruszywa UCLA_MPŻ

Rysunek 80. Wyniki badań właściwości reologicznych testowanych mieszanek

Rysunek 81. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie w odniesieniu do gęstości stwardniałych próbek oznaczonej po 28 dniach

Rysunek 82. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie

Rysunek 83. Ocena wyników właściwości mechanicznych jako zależności wytrzymałości na ściskanie i zginanie do gęstości

Rysunek 84. Wygląd powierzchni próbek **a/** powierzchnia zacierana przy formowaniu **b/** powierzchnia boczna

Rysunek 85. Kruszywa dostępne na rynku wykorzystane w projekcie **a/** żwir naturalny 2- 8 mm, **b/** keramzyt *Liapor* 4-8 mm, **c/**popiołoporyt *Certyd* 4-8 mm.

Rysunek 86. Graficzne przedstawienie wyników badań konsystencji oraz poziomu dozowania superplastyfikatora

Rysunek 87. Zestawienie wyników wytrzymałości na ściskanie

Rysunek 88. Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie

Rysunek 89. Rynna do badania zjawisk skurczowych kompozytów cementowych (<http://www.schleibinger.com/cmsimple/en/?Shrinkage:Shrinkage-Drain>)

Rysunek 90. Zmiany liniowe wykonanych SLS w czasie 0-164 h

Rysunek 91. Maksymalna wartość odkształcenie liniowego po 164 godzinach

Rysunek 92. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na odrywanie

Rysunek 93. Zbiór ocenianych właściwości podkładów podłogowych

Rysunek 94. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego naturalne kruszywo grube – seria SLS „A”

Rysunek 95. SEM zaczynu na granicy z kruszywem grubym naturalnym. EDS w p.1. i p.2 – faza C-S-H (C-A-S-H). EDS p.3. – ziarno nieprzereagowanego żuźła wielkopieczowego

Rysunek 96. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo keramzytowe – seria SLS „B”

Rysunek 97. a/ SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo keramzytowe – seria SLS „C”, b/ połączenie matrycy zaprawy - zwiększony udziału zaczynu cementowego w warstwie kontaktowej

Rysunek 98. a/ SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo ultrakompozytowe – seria SLS „D”, b/ SEM osnowy polimerowej kruszywa ultrakompozytowego w kontakcie ze stwardniałym zaczynem cementowym

Rysunek 99. SEM warstwy kontaktowej matrycy polimerowej kruszywa ultrakompozytowego o spienionym charakterze (o porach zamkniętych) ze stwardniałym zaczynem cementowym. W p.2. faza C-S-H jako podstawowy składnik produktów hydratacji cementu

Rysunek 100. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo ultrakompozytowe – seria SLS „E”

Rysunek 101. SEM granicy kontaktowej kruszywo kompozytowe – zaprawa. Warstwa osnowy kruszywa o zmiennym uziarnieniu popiołów lotnych

Rysunek 102. SEM stwardniałego zaczynu na powierzchni kruszywa kompozytowego. EDS w p.1. – faza C-S-H, w p.3 – uwodnione gliniany/siarczanogliniany wapnia

Rysunek 103. SEM zaprawy stanowiącej matrycę dla kompozytu cementowego zawierającego kruszywo ultrakompozytowe UCLA_ssFA – seria SLS „F”

Rysunek 104. SEM strefy kontaktowej stwardniały zaczyn cementowy – ziarna popiołu na powierzchni ziarna kruszywa lekkiego kompozytowego UCLA_ssFA. EDS w p. 1. – uwodnione gliniany wapnia, p.2. – faza C-S-H lub C-A-S-H

Rysunek 105. a/ SEM obrazujące fragment płatka PET w osnowie zaprawy stwardniałego zaczynu cementowego b/ SEM rozwarstwionej końcówki płatka PET z brakami w wypełnieniu powierzchni zaczynem cementowym

Rysunek 106. SEM granicy kontaktowej płatka PET ze stwardniałym zaczynem cementowym. EDS w p.2. - faza C-S-H

Rysunek 107. Schemat blokowy procesu dla projektowanego sposobu wytwarzania lekkiego kruszywa kompozytowego

Rysunek 108. Zmiany temperatur w funkcji czasu w zależności od etapu procesu

Rysunek 109. Wygląd kruszywa UCLA wytworzonego metodą 1 (a) oraz metodą zmodyfikowaną (b)

Rysunek 110. Struktura wewnętrzna ziarna (przełom) kruszywa UCLA wytworzonego metodą 1 (a) oraz metodą zmodyfikowaną (b)

Rysunek 111. Analiza sitowa kruszyw UCLA wytworzonych za pomocą dwóch metod

Rysunek 112. Mieszanka popiołowo-żużłowa Łaziska (MPŻ 2)

Rysunek 113. Mieszanka popiołowo-żużłowa Kozienice (MPŻ 1)

Rysunek 114. Popiół denny (PD)

Rysunek 115. Popiół denny (PF)

Rysunek 116. Rozkład wielkości cząstek badanych UPS-ów

Rysunek 117. Kruszywo UCLA_1

Rysunek 118. Kruszywo UCLA_2

Rysunek 119. Kruszywo UCLA_F1

Rysunek 120. Kruszywo UCLA_F2

Rysunek 121. Kruszywo UCLA_F3

Rysunek 122. Widok próbek kruszywa zalanych roztworem 0,316 M NaOH – początek badania

Rysunek 123. Widok próbek kruszywa zalanych roztworem 0,316 M NaOH – stan po 14 miesiącach

Rysunek 124. Widok poszczególnych próbek kruszywa UCLA zalanych roztworem 0,316 M NaOH –po 14 miesiącach – stan mokry

Rysunek 125. Widok poszczególnych próbek kruszywa UCLA zalanych roztworem 0,316 M NaOH –po 14 miesiącach – stan po wysuszeniu

Rysunek. 126. Widok na próbki dojrzewającego betonu wykazujące ślady zmiany objętości betonu (ekspansję)

Rysunek 127. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1 oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 128. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1s oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 129. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_2 oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 130. Rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_F3 oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 131. Zmiana procentowa wytrzymałości na ściskanie betonów wykonanych na składnikach kruszyw UCLA

Rysunek 132. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1 oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 133. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_1s oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 134. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_2 oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 135. Rozwój wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na kruszywach UCLA_F3 oraz składnikach tego kruszywa

Rysunek 136. Zmiana procentowa wytrzymałości na rozłupywanie betonów wykonanych na składnikach kruszyw UCLA

Rysunek 137. Graficzne zestawienie współczynników zależności wytrzymałości na ściskanie i na rozłupywanie od gęstości

Rysunek 138. Zestawienie wyników głębokości wniknięcia wody pod ciśnieniem

Rysunek 139. Widok próbek betonu M0 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)

Rysunek 140. Widok próbek betonu M1 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)

Rysunek 141. Widok próbek betonu M2 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)

Rysunek 142. Widok próbek betonu M3 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)

Rysunek 143. Widok próbek betonu M4 przed rozpoczęciem badania (a) i po 70 dniach badania odporności na karbonatyzację (b)

Rysunek 144. Porównanie głębokości karbonatyzacji badanych betonów

Rysunek 145. Porównanie szybkości przebiegu procesu karbonatyzacji badanych betonów

Rysunek 146. Kruszywo powstałe z przekruszenia próbek betonów wykonanych przy częściowym udziale kruszyw UCLA

Rysunek 147. Badania kosystencji w czasie za pomocą metody opadu stożka
a/ t=5min **b/** t=60 min

Rysunek 148. Badania kosystencji w czasie za pomocą metody stolik rozplýwu
a/ t=5min, **b/** t=60 min