

POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

Wydział Mechaniczny Technologiczny



mgr inż. Mateusz Lis

PRACA DOKTORSKA

*„Struktura i własności porowatych pianek szklanych
modyfikowanych popiołami lotnymi”*

Promotor

Dr hab. inż. Klaudiusz Gołombek, prof. PŚ

Promotor pomocniczy

Dr inż. Piotr Sakiewicz

Gliwice 2024

*Serdeczne podziękowania składam
Promotorowi
dr. hab. inż. Klaudiuszowi Gołombkowi, prof. PŚ
za opiekę merytoryczną,
zaangażowanie w realizację badań naukowych oraz wsparcie podczas realizacji pracy*

*dr. hab. inż. Sylwestrowi Kaliszowi, prof. PŚ
za możliwość realizacji badań w interdyscyplinarnym zespole
oraz za troskliwe słowa wsparcia*

*Promotorowi pomocniczemu
dr. inż. Piotrowi Sakiewiczowi
za opiekę oraz współpracę naukową,
która poszerzyła moje spojrzenie na zagadnienia związane z GOZ*

*Koleżankom i Kolegom z macierzystej jednostki naukowej
za okazaną pomoc i wsparcie podczas realizacji pracy*

***Moim Rodzicom**
za okazywaną przez lata wyrozumiałość*

Badania przedstawione w niniejszej pracy wykonano ze wsparciem projektu badawczego:

„Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus” (www.ccf.polsl.pl)

finansowanym przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej w programie

TEAM-TECH Core Facility (POIR.04.04.00-00-31B4/17-00)



**Fundacja na rzecz
Nauki Polskiej**

Spis treści

1. Wstęp	6
2. Uwarunkowania i wzajemne powiązania w gospodarce opartej na idei GOZ.....	8
2.1. Podejście do obiegu surowców w gospodarce linearnej i gospodarce cyrkularnej	8
2.2. Aspekty techniczne i technologiczne, społeczne, środowiskowe i ekonomiczne GOZ	13
2.3. Rola inżynierii materiałowej w czasach GOZ	16
3. Szkło jako cyrkularny materiał inżynierski.....	17
3.1. Szkło ogólna charakterystyka i podział	17
3.2. Struktura i własności szkieł krzemianowych.....	25
3.3. Procesy i technologie wytwarzania różnych rodzajów szkła krzemianowego	32
3.4. Recykling szkła.....	35
4. Materiały porowate	40
4.1. Ogólna charakterystyka, podział, struktura i własności materiałów porowatych	40
4.2. Szkła spienione	43
4.2.1. Szkła spienione ogólna charakterystyka i podział.....	43
4.2.1. Struktura i własności szkieł spienionych	46
4.2.2. Zależności struktury i własności od czynników surowcowych i technologicznych.....	51
4.2.3. Procesy i technologie wytwarzania szkieł spienionych	53
5. Procesy konwersji termicznej surowców i materiałów	58
5.1. Konwersja termiczna paliw jako źródło surowców dla GOZ.....	58
5.2. Uboczne produkty spalania w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym	62
6. Podsumowanie przeglądu literatury.....	69
7. Wyniki badań i ich omówienie	72
7.1. Teza pracy.....	72
7.2. Materiał do badań	72
7.3. Metodyka badań	74
7.4. Wyniki badań.....	102
7.4.1. Analiza komponentów wykorzystanych do wytworzenia szkieł spienionych	102
7.4.2. Wpływ proporcji komponentów oraz parametrów obróbki cieplnej na możliwość wytwarzania szkieł spienionych.....	126

7.4.3. Analiza struktury i własności wytworzonych z wybranych zestawów komponentów szkieł spienionych	142
8. Podsumowanie	172
9. Wnioski.....	181
10. Bibliografia	183
Streszczenie	207
Abstract	208
Załączniki.....	209

1. Wstęp

Wyzwania technologiczne i środowiskowe oraz dynamicznie rozwijająca się gospodarka wymuszają konieczność zmian w podejściu do zarządzania surowcami. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) jest odpowiedzią na te potrzeby i wyzwania zmierzające do optymalizacji wykorzystania zasobów, w tym odzyskiwanych z odpadów. Kluczową rolę w realizacji cyrkularnego modelu odgrywa inżynieria materiałowa oraz inżynieria środowiska i energetyki, która poprzez badania nad materiałami i surowcami pochodzącymi z recyklingu oraz ich modyfikowanie w różnych procesach może znacząco przyczynić się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko. Jednym z materiałów o dużym potencjale, w kontekście GOZ, są szkła spienione. Dzięki swojej strukturze i właściwościom mogą one z powodzeniem być stosowane w wielu sektorach, od budownictwa po przemysł energetyczny. Kluczową zaletą pianek szklanych jest możliwość ich wytwarzania z materiałów pochodzących z recyklingu, takich jak szkło odpadowe i popioły lotne, będące ubocznym produktem spalania.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie struktury i własności porowatych pianek szklanych wytwarzanych z pochodzących z recyklingu materiałowego odpadów szklanych oraz ubocznych produktów spalania – popiołów lotnych. Wykonane badania i zaprezentowane w pracy wyniki mają na celu potwierdzenie tezy, że dodatek popiołów lotnych pozwala na kształtowanie porowatej struktury szkła oraz optymalizację jego własności użytkowych przez odpowiedni dobór proporcji komponentów i parametrów procesów przetwórczych. W tym kontekście praca wpisuje się w obszar inżynierii materiałowej, jak i założenia gospodarki cyrkularnej, w której kluczowe jest efektywne wykorzystanie surowców wtórny oraz minimalizacja ilości nieprzetwarzanych odpadów.

Praca opiera się na przeglądzie literatury wykonanym na 441 pozycjach literaturowych i ma charakter interdyscyplinarny, łącząc zagadnienia z zakresu inżynierii materiałowej, inżynierii środowiska, chemii, a także GOZ. Autorska część pracy skupia się na prezentacji i szczegółowej analizie wyników badań dotyczących wpływu popiołów lotnych na strukturę oraz własności porowatych pianek szklanych. Głównym celem przeprowadzonych badań było określenie, w jaki sposób różne proporcje komponentów oraz warunki procesowe wpływają na mikrostrukturę oraz własności wytworzonych pianek szklanych. W tym celu wykorzystano szereg technik badawczych, m.in. skaningową mikroskopię elektronową (HRSEM), wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM, STEM), mikrotomografię rentgenowską (micro-CT), dyfrakcję rentgenowską (XRD), fluorescencję rentgenowską oraz z dyspersją energii

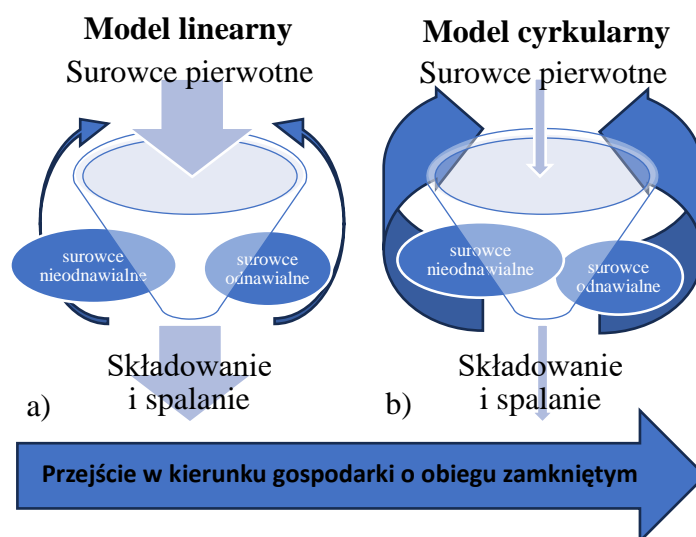
(EDS), analizę termograficzną oraz mikroskopię wysokotemperaturową, pomiary dyfuzyjności cieplnej, własności fizycznych i mechanicznych. Ta część pracy stanowi kompleksową analizę wyników badań dotyczących wykorzystania popiołów lotnych w celu otrzymania porowatych pianek szklanych, wskazując na możliwość ich efektywnej modyfikacji oraz optymalizacji własności w zależności od wymagań aplikacyjnych. Odpowiednio dobrane proporcje komponentów oraz optymalizacja parametrów przetwórczych umożliwiają otrzymanie pożądaných zmiany strukturalnych, a w efekcie odpowiednich własności użytkowych. Przeprowadzona analiza wpływu udziału masowego popiołów lotnych, a także warunków obróbki cieplnej pozwoliły na wyznaczenie parametrów umożliwiających kształtowanie wielkości i rozmieszczenia porów, co bezpośrednio wpływa na ich własności mechaniczne i izolacyjne, zapewniające duży potencjał aplikacyjny wytworzonym materiałom.

Część ze zrealizowanych badań powstała w wyniku współpracy naukowej podczas realizacji projektu na temat „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus”, finansowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej w programie TEAM-TECH Core Facility.

2. Uwarunkowania i wzajemne powiązania w gospodarce opartej na idei GOZ

2.1. Podejście do obiegu surowców w gospodarce linearnej i gospodarce cyrkularnej

Wyróżnić można dwa podejścia do obiegu surowców w gospodarce, które przyjęto określać, jako: linearne oraz cyrkularne. Gospodarka liniowa/linearna, jest systemem gospodarowania funkcjonującym w oparciu o liniową sekwencję działań, jak wskazuje sama jej nazwa. Model ten składa się z czterech filarów: wydobywanie/pozyskiwanie surowców, wytwarzanie/przetwarzane w produkty, dystrybucja i konsumpcja, zbieranie i składowanie odpadów. W jej ramach nie zakłada się przetwarzania zebranych odpadów w surowce i materiały, które mogłyby posłużyć do produkcji nowych wyrobów. Takie postępowanie, choć umożliwiło szybki postęp technologiczny, w perspektywie kilku pokoleń, prowadzi do wyczerpywania zasobów naturalnych i wzrostu problemów związanych z zagospodarowaniem odpadów, ze względu na skalę ich gromadzenia i niezbędną do tego przestrzeń [1, 2]. To model, który był powszechnie stosowany w przeszłości i wciąż występuje w wielu obszarach dzisiejszej gospodarki, na co wskazują dane statystyczne udostępniane przez Eurostat, dla gospodarek państw Unii Europejskiej [3].



Rys. 1. Modele wykorzystania surowców naturalnych w obiegu gospodarczym: a) model linearny; b) model cyrkularny (opracowano na podstawie [5]).

Jednym z przykładów negatywnego wpływu tego modelu gospodarowania, m.in. na dostęp do surowców, społeczność oraz środowisko, może być wycinka drzew na cele przemysłowe

i wojenne w średniowiecznej Europie, w szczególności w Stuartowskiej Anglii, która zmuszona była do importu tego surowca z regionu Bałtyku oraz Nowej Anglii [4]. Na rysunku 1 przedstawione zostały schematy ideowe dla przepływu surowców oraz produktów w gospodarce opartej na modelu linearnym (a) oraz obiegowym (b) [5].

Gospodarka obiegu zamkniętego (GOZ), nazywana także gospodarką okrężną, cyrkularną, w przeciwieństwie do gospodarki linearnej zakłada wykorzystanie zużytych produktów, jako surowców do kolejnych procesów wytwórczych. Dlatego, materiały i produkty w modelu tym należy projektować tak, aby możliwe było ich powtórne użycie, powinny one być łatwo rozbielalne na poszczególne elementy składowe oraz jak najprostsze poddanie recyklingowi, bez utraty właściwości pierwotnych surowców (jest to idea, która w rzeczywistości będzie trudna do osiągnięcia i będzie wymagała udoskonalenia technologii przetwórczych). Docelowo składowanie odpadów ma zostać zaprzestane – całkowita reabsorpcja surowcowa, a pozyskane materiały powinny być przetwarzane na nowe lub pełnowartościowe produkty, w myśl idei „Cradle-to-cradle”, tj. od kołyski do kołyski, koncepcji 3R:

- 1 – reduce (redukcja), działania zmierzające w kierunku minimalizacji produkcji odpadów,
- 2 – reuse (ponowne wykorzystanie), działania zmierzające w kierunku wydłużenia cyklu życia produktu, szukanie nowych jego użyteczności,
- 3 – recycle (recykling), działania zmierzające w kierunku sortowania i przetwarzania odpadów oraz odzyskiwania z nich cennych surowców do kolejnego cyklu produkcyjnego,

oraz jej rozszerzenie i pogłębienie, które poza aspektami technicznymi zarządzania odpadami uwzględnia także zmianę nawyków i postaw wobec konsumpcji, w postaci koncepcji 9R:

- Lepiej przemyślane używanie i wytwarzanie produktów:
 - 0 – refuse (odrzuć), działanie zmierzające w kierunku zaspakajania swoich potrzeb jak najmniejszą ilością produktów, uczynniając potrzebę posiadania różnych produktów zbędną,
 - 1 – rethink (przemyśl), działanie zmierzające w kierunku wytwarzania produktów wielofunkcyjnych oraz dzielenie się nimi,
 - 2 – reduce (zredukuj), działanie zmierzające w kierunku ograniczenia zużycia zasobów poprzez zwiększenia wydajności produkcji lub użytkowania produktu,

- Wydłużenie cyklu życia produktów oraz ich części:
 - 3 – reuse (ponownie wykorzystuj), działanie zmierzające w kierunku ponownego wykorzystania pełnowartościowego produktu z zachowaną pierwotną funkcjonalnością przez kolejnego konsumenta,
 - 4 – repair (napraw), działanie zmierzające w kierunku zachowania pierwotnych funkcjonalności produktu poprzez jego naprawę oraz konserwację,
 - 5 – refurbish (odnów), działanie zmierzające w kierunku przywrócenia funkcjonalności starym produktom oraz ich ulepszenia do nowszego standardu,
 - 6 – remanufacture (przerabiaj), działanie zmierzające w kierunku używania części składowych wyrzuconego produktu w nowych, o tej samej funkcjonalności,
 - 7 – repurpose (nadaj nowe zastosowanie), działanie zmierzające w kierunku używania wyrzuconego produktu lub części składowych w produktach o innej funkcjonalności,
- Użyteczne zastosowanie materiałów:
 - 8 – recycle (recykling), działanie zmierzające w kierunku sortowania i przetwarzania odpadów oraz odzyskiwania z nich cennych surowców do kolejnego cyklu produkcyjnego, w celu uzyskania tej samej jakości lub niższej,
 - 9 – recover (odzyskuj). działanie zmierzające w kierunku odzyskiwania energii poprzez spalanie produktów pozbawionych swojej użyteczności.

Na skutek tak zdefiniowanych strategii osiągany wzrost gospodarczy nie będzie wywierał nadmiernej presji na środowisko naturalne [5–11]. Nacisk zatem kładziony jest na wytwarzanie produktów o dobrze zorientowanej użyteczności przy jednoczesnym zachowaniu wysokich standardów produkcji, zamiast na późniejszym przedłużaniu czasu życia ich komponentów; lecz działanie to w gospodarce obiegowej jest postrzegane o wiele korzystniej od odzysku energetycznego, gdyż wymaga ono zużycia dodatkowych zasobów [12].

Ideę GOZ bez wątplenia przedstawiono po raz pierwszy w tzw. Drabince Lansinka (rys. 2). Koncepcja ta powstała w latach 70, XX wieku, w holenderskim parlamencie jako rezultat prac parlamentarzysty Adrianusa Lansinka, które zwięzione zostały przyjętą wówczas ustawą „Waste Substances Act”. Przedstawia ona w sposób ramowy hierarchię postępowania z odpadami, gdzie wraz z schodzeniem po jej szczeblach preferencja wyboru danego rozwiązania zmniejsza się; można ją przedstawić także jako odwróconą piramidę (im większa szerokość poziomu, tym większa jego istotność). Najważniejszym założeniem Lansinka, określanego

również ojcem zarządzania odpadami, było jak największe ograniczenie powstawania oraz składowania odpadów. Przyjął on, że dążąc do zminimalizowania odpadów w pierwszej kolejności powinno się zapobiegać problemom u źródła, maksymalnie ograniczając powstawanie odpadów na etapie ich produkowania – unikanie/zapobieganie. Następnie, produkty, które dotychczas trafiały na składowiska, należałoby ponownie wykorzystywać; tym samym osiągnięte zostanie wydłużenie efektywnego czasu wykorzystania wprowadzonych do systemu surowców naturalnych, w rezultacie czego kończąc z podejściem „end-of-life”. Odpady, które trafią na wysypiska śmieci powinny być poddane recyklingowi, jeżeli jest to niemożliwe powinno odzyskać się z nich energię (np. spalanie z jednoczesnym wytwarzaniem prądu) oraz ostatecznie składowane. Nie jest przypadkiem, że to właśnie w Holandii powstała owa koncepcja. Powierzchnia tego kraju jest niewielka, a ilość mieszkańców spora, sprawiając że na km² przypada 407 osób (w Polsce wartość ta wynosi 121 osób [13]). Przez co poświęcanie sporych obszarów na składowiska odpadów jest niekorzystne z gospodarczego punktu widzenia, a także środowiskowego i społecznego. Działanie to miało także na celu ograniczenie niekontrolowanego składowania odpadów w miejscach do tego nieprzeznaczonych. Postulowana przez Lansinka hierarchia postępowania, przedstawiona na rysunku 2, jest paralelna względem uchwalonej kilkadziesiąt lat później dyrektywy 2008/98/WE „w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy”, przyjętej 19 listopada 2008 roku przez Parlament i Radę Europejską, której celem było uregulowanie ram prawnych dla postępowania z odpadami w całej Unii Europejskiej oraz rozpoczęcie działania w kierunku zbliżenia się gospodarek do modelu opartego na zamkniętym obiegu surowców, w jej granicach, powszechnie wdrażając tym samym wcześniej opracowany i usystematyzowany schemat (hierarchię) postępowania z odpadami, który opracowany został przez A. Lansinka [2, 14–19].



Rys. 2. Drabina Lansinka – hierarchia postępowania z odpadami [14].

Możliwe ścieżki przetwarzania surowców w ramach recyklingu

Recykling definiowany jest jako „odzysk, w ramach którego odpady są ponownie przetwarzane na produkty, materiały lub substancje wykorzystywane w pierwotnym celu lub innych celach; obejmuje to ponowne przetwarzanie materiału organicznego (recykling organiczny), ale nie obejmuje odzysku energii i ponownego przetwarzania na materiały, które mają być wykorzystane jako paliwa lub do prac ziemnych.” [20]. Zauważyć można zatem, że recykling obejmuje jedynie przetwarzanie surowców i materiałów w ramach [21–25]:

- recyklingu materiałowego (mechaniczny), który polega na fizycznym przetworzeniu odpadów w nowe produkty poprzez procesy mechaniczne, takie jak rozdrobnienie, sortowanie, czyszczenie, płukanie, topienie i formowanie, dążąc do zachowania własności surowców pierwotnych oraz,
- recyklingu surowcowego (chemiczny, termiczny, biologiczny), który polega na rozkładzie materiału na jego podstawowe składniki chemiczne, np. w takich procesach jak hydroliza, metanoliza, glikoliza, piroliza, termoliza, które następnie mogą być wykorzystane do produkcji nowych materiałów.

Pojęcie „recykling energetyczny” [26, 27], definiowane jako wykorzystanie odpadów w roli paliwa do produkcji energii cieplnej lub elektrycznej, w kontekście prawa jest rozumiane jako odzysk energii, per se, nie jest formą ogólnie pojętego recyklingu, pomimo faktu, że w wyniku konwersji termicznej tego rodzaju paliwa, generowane są surowce, które po odpowiednim przetworzeniu mogą w dalszym ciągu „krążyć” w gospodarce. Odzysk energetyczny jest realizowany, gdy recykling materiałowy lub surowcowy nie jest możliwy lub nie jest ekonomicznie uzasadniony, odzysk energii staje się więc alternatywą, w tym przypadku ostateczną [24].

Przetwarzanie surowców i materiałów w gospodarce cyrkularnej względem stopnia ich recyklowalności

Wyodrębnić można dwa źródła (łańcuchy dostaw) surowców w gospodarce o obiegu zamkniętym. Pierwszym z nich i zarazem najbardziej pożądanym jest recykling w zamkniętej pętli („closed-loop supply chains”, „close-loop recycling”), gdzie surowce z po użytkowanych produktów nie są postrzegane jako odpady i są wykorzystywane w kolejnych cyklach produkcyjnych tożsamyh towarów, oryginalnych producentów. Drugim jest natomiast recykling

w otwartej pętli („open-loop supply chains”, „open-loop recycling”), gdzie użytkowe produkty uznawane są za odpady, czyli surowce nieprzydatne z punktu widzenia ponownej produkcji tożsamyh towarów [28], wynika z tego, że realizowany jest w tym systemie upcycling (wytwarzanie produktów o wartości większej, niż produkt oryginalny) lub downcycling (wytwarzanie produktów o wartości mniejszej, niż produkt oryginalny) [29, 30]. Koncepcyjnie, dostarczanie surowców pierwotnych, w tak zdefiniowanym systemie, ma zostać zaprzestane. Jednak, zauważyć należy, że scenariusz ten posiada niski potencjał realizacji, gdyż w rzeczywistości wprowadzanie pewnej ilości surowców pierwotnych jest nieuniknione [31].

2.2. Aspekty techniczne i technologiczne, społeczne, środowiskowe i ekonomiczne GOZ

W celu sprostania wyzwaniu jakie niesie wdrażanie GOZ, przez to ograniczyć wydobycie i zużycie pierwiastków podrzędnych, śladowych, a także innych kurczących się zasobów naturalnych skorupy ziemskiej, zważywszy na fakt stale rosnącej 8 miliardowej populacji ludzkiej na ziemi [32], a także migrację tejże populacji do miast (zatem zwiększającej się ilości zasobów na niewielkich obszarach) [33], koniecznym jest podjęcie działań korygujących oraz prewencyjnych. Wydaje się, że problematyka ta przejawiała się w świadomości wybitnych uczonych od stuleci. Hans Carl Carolowitz, w książce pod tytułem „Sylvicultura Oeconomica” w 1713 roku zwraca uwagę na konieczność rozmyślnego zarządzania zasobami kopalnymi oraz leśnymi – tak aby pozyskiwane z nich drewno nie stało się towarem deficytowym [33, 34]. W roku 1987 Organizacja Narodów Zjednoczonych przedstawiając raport „Our Common Future”, nakreśliła nowe ramy rozwoju społecznego oraz ekonomicznego, w którym środowisko odgrywa kluczową rolę. W raporcie tym zdefiniowano pojęcie zrównoważonego rozwoju, które rozumiane jest jako rozwój odpowiadający obecnym potrzebom bez uszczerbku dla możliwości zaspokojenia swoich potrzeb przez przyszłe pokolenia [34, 35]. Do działań biorących pod uwagę owe aspekty zaliczyć można niedawno przyjętą przez Komisję Europejską (KE), a pierwszy raz sformułowaną w latach 60 XX wieku, przez prof. Kennetha E. Bouldinga [36], koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym („Circular Economy”) [33, 37]. K. E. Boulding przyrównał ziemię do statku kosmicznego, którego załoga nie posiada nieograniczonego dostępu do jakichkolwiek zasobów, którego środowisko wewnętrzne nie można bez ograniczeń zanieczyszczać [36]. Stąd, podstawą owej idei jest zachowanie ciągłości stabilnego rozwoju gospodarczego, poprzez utrzymanie obiegu surowców wprowadzonych do systemu, przez co osiągnięty zostanie nadrzędny cel, jakim jest zmniejszenie zużycia surowców pierwotnych oraz ilości generowanych odpadów, per saldo, ograniczenie zanieczyszczenia środowiskowego [5, 6,

14, 15, 18, 38]; zważywszy na ilość rocznego generowania odpadów na terenie UE, która wynosi 2,5 miliarda ton [39]. Koncepcja ta jest istotna dla KE, czego przejawem w 2014 roku było ogłoszenie komunikatu „Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program "zero odpadów" dla Europy.”, poprzedzonej komunikatem z 2011 roku w sprawie „planu działania na rzecz zasobooszczędnej Europy”. Dokumenty te stały się podwaliną do zmniejszenia ilości wytwarzanych odpadów oraz ich lepszego zagospodarowania, które uznano za źródło wartościowych surowców wtórnych, ponieważ Unia Europejska (UE) nie jest samowystarczalna pod względem zapewnienia wystarczającej ilości surowców pierwotnych, które są niezbędne do zachowania obecnego standardu życia ludzi zamieszkujących jej obszar [40, 41]. Zatem, realizacja owego postanowienia wiąże się z koniecznością odejścia od liniowego modelu gospodarowania surowcami, który wyrazić można słowami „weź - wyprodukuj - użyj - wyrzuć” [39]. Wyrazem przyjętej polityki KE, zmierzającej ku Europie „zero odpadowej”, było opracowanie w 2015 roku pierwszego pakietu – „Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym” [42] – formułując obszary, zakres oraz harmonogram działań na kolejne lata, w tym m. in.: działania na rzecz ograniczenia odpadów spożywczych oraz wtórnego wykorzystania wody, opracowanie norm środowiskowych dla surowców wtórnych oraz nawozów organicznych, strategii dotyczącej tworzyw sztucznych, a także określono minimalne oraz maksymalne udziały procentowe dla recyklingu oraz składowania odpadów komunalnych, tworząc jednocześnie nowe możliwości biznesowe oraz zwiększając potencjał konkurencyjności Europy na tle reszty świata, poprzez realizację nakreślonych planów [43]. W 2019 roku podsumowano oraz przedstawiono raport z ewaluacji realizowanych prac związanych z pierwszym pakietem GOZ [44–46]. Był to jeden z licznych kroków zmierzających w stronę realizacji szerszej polityki UE, która na celu ma ochronę środowiska naturalnego, osiągnięcia zeroemisyjności netto do 2050 roku oraz utrzymanie jednocześnie wzrostu gospodarczego, który w przyszłości nie ma być skorelowany z zużywaniem zasobów. Postulaty te sformułowano, w tożsamym roku, w postaci planu zbudowania zrównoważonej gospodarki UE, pod kryptonimem „Europejski Zielony Ład” [47, 48]. Doktryna ta stała się punktem wyjścia dla dalszych zmagania w obszarze zasobooszczędnego gospodarowania surowcami, w rezultacie czego w 2020 roku przyjęto „Nowy plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym na rzecz czystszej i bardziej konkurencyjnej Europy”, który zorientowany jest na dostarczaniu obywatelom Europy oraz pozostałych kontynentów zrównoważonych produktów, usług i modeli biznesowych, a także określa priorytet dalszego ograniczania generowania odpadów, skoncentrowanie na sektorach o dużym potencjale

GOZ, np. baterie i pojazdy, elektronika, opakowania, tworzywa sztuczne oraz powstanie wewnętrznego rynku wysokiej jakości surowców wtórnych, zapewniających stabilność dostaw oraz cen [49, 50].

Idea GOZ wyrażana jest jako jeden z filarów w powstającej doktryny Przemysłu 5.0, która to forsowana jest poprzez inicjatywę Komisji Europejskiej [10, 51]. Jednakże, realizacja modelu gospodarki o obiegu zamkniętym nie pozostaje wyłącznie w obszarze rozważań produkcyjnych. Rozwój technologii, tak kluczowy dla zmian zachodzących w sferze przemysłowej [52], może odegrać ważną rolę także w obszarach o dużej gęstości zamieszkania, którymi niewątpliwie są miasta. Dla celów wdrażania GOZ pomocne mogą okazać się w tym przypadku technologie informacyjne i komunikacyjne (ICT), gdzie w tzw. Smart City zużycie zasobów będzie można ograniczać poprzez monitorowanie i lepsze ich zagospodarowywanie, a w efekcie czego powtórne wykorzystanie raz wprowadzonych surowców naturalnych do systemu będzie bardziej zrównoważone, tj. efektywne [33]. Stąd też tworzone są projekty pilotażowe, takie jak np. NetZeroCities, mające na celu wdrażanie w życie rozwiązań opierających się na myśleniu w kategorii zrównoważonego rozwoju [53]. Wynika z tego, że gospodarka o obiegu zamkniętym nie sprowadza się jedynie do wąsko rozumianego postępowania z materiałami i surowcami, praktykowanego obecnie za sprawą m.in. wcześniej wspomnianej dyrektywy 2008/98/WE – analogiczną do Drabiny Lansinka, lecz do działań systemowych, tworzących sieć powiązań, w której to uczestnicy rynku będą zdani nie tylko na konkurowanie między sobą, lecz także na szerszą współpracę [54]. Wyodrębnić można zatem 3 poziomy system, w każdym uwaga skierowana będzie na różne, lecz całościowo spójne aspekty. Pierwszym z nich jest poziom mikroekonomiczny, dotyczący przedsiębiorstw, produktu oraz konsumentów. Następnie poziom mesoekonomiczny, w którym uwagę zwrócić należy na ekologiczność parków przemysłowych [55] (z ang. „eco-industrial parks”) oraz łańcuchy wartości/dostaw. Ostatnim z nich jest poziom makroekonomiczny, dotyczący zagadnień związanych z miastami, regionami, krajami [56, 57]. Jednak, tranzycja do omawianego modelu gospodarczego bez odpowiednich narzędzi monitorujących postępy na poszczególnych poziomach może uniemożliwić skuteczne i względnie szybkie przejście. Dlatego koniecznym jest wypracowanie odpowiednich wskaźników, aby wzajemna współpraca uczestników rynków mogła być efektywna [58, 59]. Zauważyć można, że realizacja modelu gospodarczego opartego na obiegu zamkniętym wymaga szerszego, interdyscyplinarnego podejścia, gdyż połączenie wiedzy specjalistycznej z różnych dziedzin nauki umożliwi prawidłowe zdiagnozowanie i zrozumienie poruszanej problematyki. Bez wątplenia koniecznym jest zredefiniowanie codziennych potrzeb przeciętnego mieszkańca

Unii Europejskiej oraz sposobu ich realizacji, a zatem prawdopodobnie ograniczenie utartego w społeczeństwie europejskim konsumpcjonizmu, gdyż radykalne ograniczenie eksploatacji zasobów naturalnych, przy stale rosnącej populacji, niesie za sobą w owej sferze ograniczenia. Spostrzeżenie to jest koherentne m.in. z publikacjami think tanku World Economic Forum, gdzie promowana jest polityka dotycząca rezylientnego społeczeństwa przyszłości [60–64].

2.3. Rola inżynierii materiałowej w czasach GOZ

Rozkwit współczesnej cywilizacji bez wątpienia możliwy był dzięki licznym innowacjom w obszarze Inżynierii Materiałowej, gdyż to właśnie nieustanne poprawianie i pokonywanie ograniczeń dostępnych materiałów, w danym okresie historycznym, przynosiło ze sobą progres i lepsze życie dla kolejnych pokoleń. Przez dekady rozwoju technologicznego i materiałowego podejście do projektowania i wytwarzania materiałów było odzwierciedleniem funkcjonującego linearnego modelu gospodarczego. Współcześnie, wyzwania środowiskowe oraz presja społeczeństw zatroskanych zmianami klimatu powodują, że podejście to stopniowo będzie ulegało zmianie. Analogię w tym procesie można odszukać do wydarzeń na przełomie wieku XIX oraz XX. Wówczas nie było oczywistym, że silniki spalinowe staną się dominującą technologią napędzającą samochody, gdyż rozwój pojazdów elektrycznych był równie dalece zaawansowany, jednak ze względu na ograniczenia materiałowe oraz technologiczne szala zwycięstwa przechyliła się na rzecz silników spalinowych [65]. Funkcjonowanie samochodów spalinowych odzwierciedla liniowe podejście do gospodarki, czyli „weź - wyprodukuj - użyj - wyrzuć”, ponieważ, aby mógł się on poruszać należy go zasilić wykopany paliwem, zużyć je w silniku, natomiast spaliny wyrzucane są niczym odpady przemysłowe i komunalne na wysypiska śmieci. Rozwój technologiczny oraz materiałowy współcześnie umożliwia odejście od praktykowanego dotychczas modelu gospodarczego, podobnie jak w przypadku samochodów napędzanych silnikami spalinowymi, na rzecz elektrycznych. Rola Inżynierii Materiałowej w tym procesie jest kluczowa. Gdyż pełne zrozumienie wpływu na strukturę i własności wielokrotnych procesów przetwórczych umożliwi dalszy rozwój w obszarze projektowania materiałów przyszłości, które uwzględniać będą aspekty techniczne i technologiczne, społeczne, środowiskowe i ekonomiczne, a więc realizacji podejścia do gospodarowania surowcami, mającego na celu minimalizację negatywnego wpływu na planetę, przy jednoczesnym maksymalizowaniu efektywności wykorzystania dostępnych zasobów w gospodarce oraz codziennym życiu. Adaptacja opracowanych strategii sprzyja więc innowacjom technologicznym i organizacyjnym, które umożliwiają tworzenie zamkniętych pętli materiałowych, gdzie odpady

z jednej produkcji stają się surowcami dla innej. Nacisk naukowców kładziony będzie zatem na wydłużaniu trwałości materiałów, poprzez zwiększenie ich odporności na zużycie i uszkodzenia, a także na rozszerzeniu możliwości ich zastosowania w wielu produktach. Badania koncentrować będą się także na materiałach alternatywnych, mniej szkodliwych dla człowieka i środowiska w całym cyklu życia, dostarczanych ze zrównoważonych źródeł oraz łatwiejszych do ponownego przetwarzania, co przyczyni się także do powstawania nowych technologii w tym obszarze. Rola Inżynierii Materiałowej nie bez znaczenia jest także dla wdrażania zeroemisyjnej gospodarki przyszłości, gdyż niezbędne są badania nad materiałami zdolnymi do magazynowania i oddawania dużych ilości energii, w godzinach szczytowego zapotrzebowania. To także opracowywanie nowych zrównoważonych materiałów izolacyjnych, które będą ograniczały potrzebę gromadzenia tejże energii, gdyż około 64% konsumpcji energii w gospodarstwach domowych UE odpowiada za wytwarzanie ciepła [66]. Działania te wpisuje się w zasady cyrkulacyjnego gospodarowania materiałami, które są niezbędne dla zrównoważonego rozwoju [67, 68].

3. Szkło jako cyrkularny materiał inżynierski

3.1. Szkło ogólna charakterystyka i podział

Termin „szkło” wykorzystywany jest do określania materii znajdującej się w szczególnym stanie skupienia, określanym jako stan szklisty. Szklą są niekrystalicznymi ciałami stałymi, nazywanymi także ciałami amorficznymi/bezpostaciowymi. Są one metatrwałe, a ich struktura przestrzenna nie jest powtarzalna w dalekim zakresie, jak ma to miejsce w przypadku ciał stałych, o budowie krystalicznej. Charakterystyczną cechą materiałów amorficznych jest zachodzenie w ich strukturze zjawiska określanego jako przemiana szklista, czyli przejścia z jednego stanu szklistego do innego w odpowiedzi na zmiany temperatury lub ciśnienia, a jest ono konsekwencją braku równowagi strukturalno-teksturalnej (konfiguracyjnej) szkieł, który wynika ze zbyt szybkiego chłodzenia stopionego materiału, przez co struktura nie posiada możliwości osiągnięcia pełnej równowagi termodynamicznej, skutkując obecnością wewnętrznych naprężeń i brakiem regularnego układu atomowego. We wszystkich kierunkach, charakteryzują się one podobnym średnim statystycznie rozmieszczeniem atomów, czego konsekwencją jest izotropowość ich wszystkich własności oraz bezpostaciowość rentgenograficzna. Szklą uzyskuje się poprzez zakrzepnięcie przechłodzonej cieczy, czyli na skutek ciągłego przejścia od stanu swobodnie przemieszczających się jednostek molekularnych do stanu stałego, na skutek

ochładzania. Zatem można określić, że jest to ciecz, która nie wykryształizowała, ponieważ chłodzona była zbyt szybko, przez co znajduje się w stanie szklistym [69–74]. Nie jest to jednak jedyna możliwość wytworzenia materiałów o strukturze uporządkowania bliskiego zasięgu. Materiały te wytwarzane są także metodami próżniowymi, jak osadzanie z fazy gazowej, metodą zol-żel lub poprzez amorfizację ciał stałych [73, 75].

Szkła podzielić można według następujących kryteriów takich jak: skład chemiczny, kształt produktu czy możliwości ich zastosowania [76]. Biorąc pod uwagę kryterium składu chemicznego, wyróżnić można szkła [69, 77]:

- nieorganiczne:
 - chalkogenkowe – z pierwiastków układu pierwiastkowego grupy 15 i 16 (tlenowe: krzemowe, fosforanowe, boranowe oraz beztlenowe: siarczkowe, fluorowe, azotkowe),
 - halogenkowe,
- ze związków organicznych (np. glukoza, metanol, glicerol),
- polimerów organicznych (np. polistyren, polietylen, poli(chlorek winylu),
- metaliczne (metaloid, metal-metaloid, metal-metal),

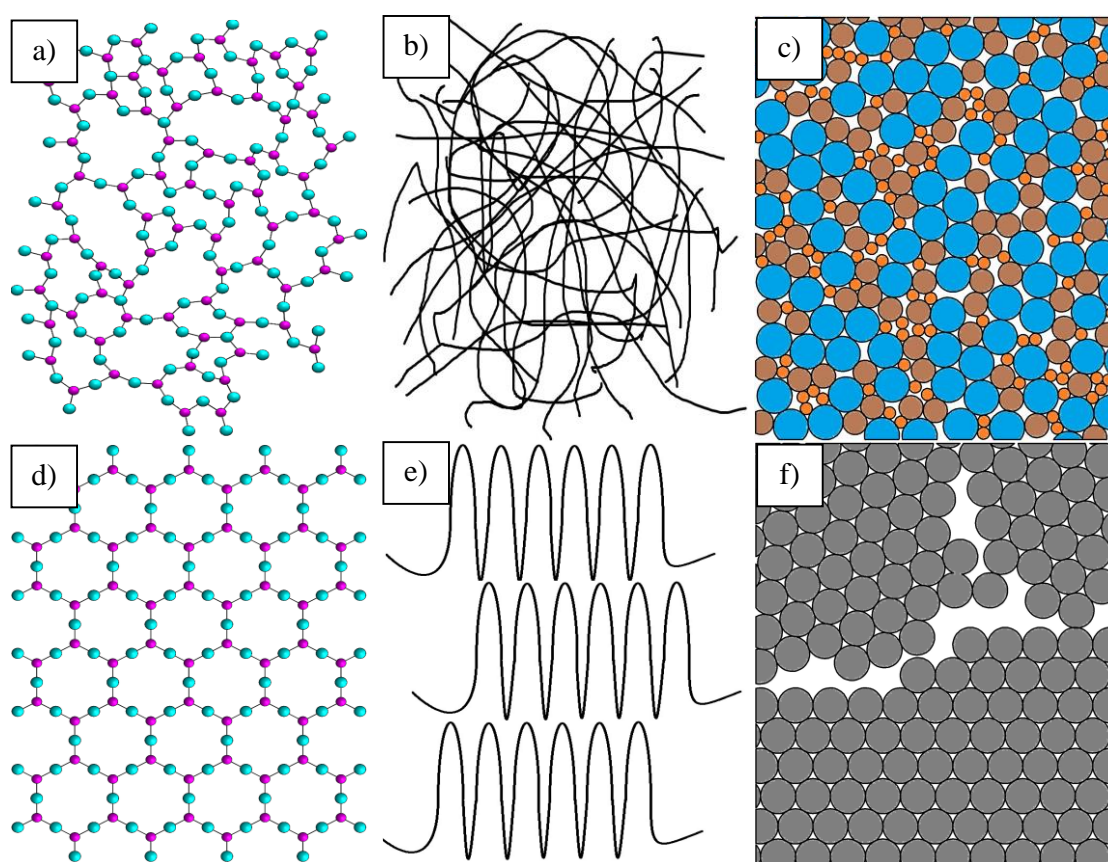
natomiast według kryterium kształtu produktu wyróżnić można m.in. [76]:

- szkło piankowe,
- dmuchane,
- płaskie,
- wytłaczane,
- włókno szklane,
- pręty,

oraz według kryterium zastosowania na szkła [76]:

- techniczne,
- optyczne,
- budowlane,
- gospodarcze,
- opakowaniowe.

Pierwiastki różnią się między sobą własnościami oraz charakterem wiązań, jakie mogą tworzyć. Stąd, skład chemiczny szkła istotnie wpływa na jego strukturę, a co z tego wynika własności materiału, gdyż determinować będzie dominujący rodzaj wiązań chemicznych, w danym materiale. Dominującym rodzajem wiązania chemicznego, dla szkieł nieorganicznych są częściowo spolaryzowane wiązania kowalencyjne, jednak trójwymiarową sieć przestrzenną mogą tworzyć także wiązania pośrednie, dla szkieł organicznych są to przeważnie niespolaryzowane wiązania kowalencyjne oraz wiązania wodorowe, natomiast dla szkieł metalicznych dominującym typem są wiązania metaliczne [78].

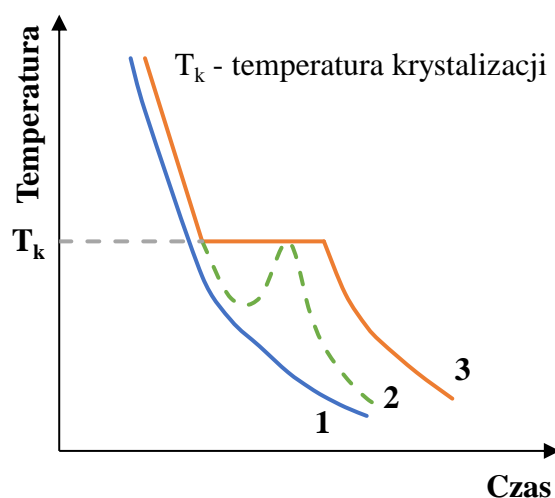


Rys. 3. Ideowe modele reprezentujące strukturę: a) szkła nieorganicznego, b) szkła organicznego, c) szkła metalicznego, d) sieci krystalicznej materiałów ceramicznych, np. kwarc, e) sieci krystalicznej polimerów organicznych, np. w postaci lameli, f) sieci krystalicznej w metalach. Opracowane na podstawie [69, 72, 74, 78, 79].

Zatem, swoboda przemieszczania się atomów/cząsteczek w strukturze danego materiału, jest od nich zależna. W stanie stopionym lub stanie przechłodzonej cieczy, ich swoboda ruchu, w zasięgu wzajemnych oddziaływań, określana jest za pomocą sił międzycząsteczkowych, które nazywane

są siłami kohezji, tarcia wewnętrznego, a wyrażone są za pomocą pojęcia lepkości, czyli stawianego oporu podczas dążności dwóch warstw cieczy do wyrównania prędkości przepływu. Jej współczynnik przedstawia się symbolem eta η , której jednostką jest paskalosekunda [Pa·s] lub decypaskalosekunda [dPa·s] [69, 71, 73, 75]. Siły te determinują potencjał szkłotwórczy danej substancji i w zależności od wartości współczynnika lepkości materiał cechować może się strukturą krystaliczną, częściowo krystaliczną lub amorficzną [69]. W celu zilustrowania różnic w strukturze omawianych szkieł, na rysunku 3 przedstawiono je wraz z odpowiadającą im fazą krystaliczną. Szkła nieorganiczne oraz metaliczne cechują się podobnym uporządkowaniem przestrzennym, jednak ze względu na rodzaj wiązań – elektrony w szklach metalicznych są uwspólniane, obserwuje się zróżnicowanie własności tych materiałów, np. optycznych, przewodności elektrycznej, cieplnej [78].

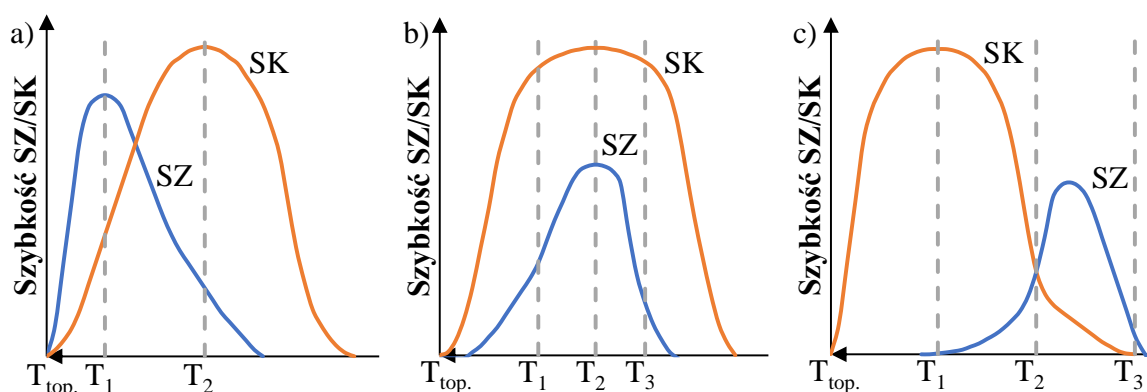
Zmiana stanu skupienia materii, ze stałego w ciecz, wiąże się ze zmianą charakteru oddziaływań między cząsteczkami materii. Większość materiałów po stopieniu cechuje się małą lepkością, w zakresie od 3 do 5 dPa·s. Dlatego, ciecze te, podczas chłodzenia krystalizują gwałtownie po przekroczeniu temperatury krystalizacji, pomimo dużej szybkości chłodzenia, w przeciwieństwie do stopów o dużej lepkości, mieszczących się w przedziale od 10^5 do 10^7 dPa·s. Stąd, na etapie wytwarzania materiałów o dużej lepkości możliwe jest modelowanie ich struktury, w zależności od przyjętej szybkości chłodzenia, tak jak wspomiano powyżej, materiały te cechować mogą się budową krystaliczną, częściowo krystaliczną lub amorficzną – chłodzone z szybkością zapewniającą osiągnięcie temperatury witrifikacji – przemiany szklistej, której lepkość cieczy odpowiada 10^{13} dPa·s (wartość ta stanowi barierę energetyczną, która uniemożliwia krystalizację [73]). W stanie stałym wartość lepkości ciał amorficznych jest na tyle duża, że materiał wykazuje własności charakterystyczne dla ciała stałego, gdyż przemieszczanie się atomów lub cząsteczek ograniczone jest jedynie do drgań cieplnych, w pozycjach równowagowych [69]. Omówioną powyżej zależność między lepkością, a zdolnością materiału do krystalizacji lub jej braku, przedstawia wykres zamieszczony na rysunku 4, ilustrujący zależność temperatury i czasu podczas swobodnego chłodzenia materiałów o różnych lepkościach. Krzywa nr 1 przedstawia płynny spadek temperatury. Takim przebiegiem krzywej cechuje się materiał o wysokiej lepkości, która nie krystalizuje, a zatem nie wydziela energii w postaci ciepła związanego z organizacją strukturalną stopu, jak ma to miejsce dla wariantu nr 2 oraz 3, gdzie widoczny jest, odpowiednio, gwałtowny wzrost temperatury przechłodzonej cieczy oraz przystanek izotermiczny, w wyniku ciepła krystalizacji [75].



Rys. 4. Wykres krzywych chłodzenia materiału dla różnych wariantów lepkości [75].

W przeciwieństwie do ciał krystalicznych, dla których określić można temperaturę topnienia, stan szklisty materii cechuje się przemianą szklistą – obszar funkcji temperatury, po którego przekroczeniu obserwuje się mięknięcie/utwardzenie ciała fizycznego (gdy ciało to jest ogrzewane/chłodzone), w konsekwencji czego, traci on właściwości ciała stałego lub je nabywa [69, 71, 75]. Zatem, przemiana szklista jest rezultatem zmiany ilości energii cieplnej w układzie. Ogrzewanie ciała stałego, powyżej temperatury przemiany szklistej (rys. 5), może przyczynić się do reorganizacji struktury tego ciała, w kierunku jej uporządkowania – krystalizacji/dewitryfikacji. Dla każdego ciała istnieje pewien zakres temperatury, w których proces ten może zaistnieć, wynika on ze złożoności strukturalnej, która to rzutuje na szybkość powstawania zarodków krystalizacji oraz szybkość ich wzrostu (wraz ze wzrostem skomplikowania budowy struktury materiału, trudniej o powstanie zarodków własnych krystalizacji). Zatem, w zależności od rodzaju substancji bezpostaciowej, proces ten przebiega z różną gwałtownością – jest on zależny od lepkości cieczy. W przypadku wykorzystanych w niniejszej pracy szkieł, jest on stopniowy, oznacza to, że materiał ten po osiągnięciu punktu przemiany szklistej i sukcesywnym wzrostem temperatury, zmienia swoją lepkość płynnie, a nie skokowo (zgodnie z rys. 10), a także, aby nastąpiła dewitryfikacja, muszą zostać w tym celu spełnione odpowiednie warunki. Na rysunku 5 przedstawiono trzy warianty krystalizacji cieczy. Istotnym dla tego procesu jest wzajemne położenie krzywych – wielkość obszaru krytycznego oraz temperatura przechłodzenia cieczy T , od której zależy grubo- lub drobnociarność uzyskanego materiału. Pierwsze dwa są typowymi dla większości materiałów (rys. 5a/b), gdzie maksymalna szybkość wzrostu zarodków (SZ) i szybkości liniowej krystalizacji (SK) są w relacji,

w której proces krystalizacji jest uprzywilejowany, zarodki krystalizacji zaczynają tworzyć się w rejonach niewielkiego przechłodzenia. Jednak, wyróżnić można także substancje, dla których proces ten jest skomplikowany – wariant trzeci krystalizacji (rys. 5c). Substancja, do której można przypisać rozkład krzywych przedstawionych na wykresie trzecim (m.in. szkło), cechuje się maksimum wzrostu krystalizacji liniowej dla niewielkiego przechłodzenia cieczy T_1 oraz brakiem w tym rejonie dogodnych warunków do tworzenia się zarodków krystalizacji, dla których dogodne warunki powstawania znajdują się w rejonie większego przechłodzenia cieczy. W rezultacie tego, bez zewnętrznej ingerencji w obszarze temperatury T_1 , ciecz nie krzepnie, ponieważ brakuje w jej całej objętości ośrodków, które rozpoczęłyby ów proces. W pobliżu temperatury przechłodzenia T_3 , który odpowiada znaczącym przechłodzeniom, obserwuje się analogiczną sytuację do opisaną powyżej, tj. w obszarze tym możliwe jest szybkie powstanie zarodków krystalizacji, lecz ich wzrost jest niemalże zerowy. Dalsze oziębianie cieczy przyczyni się do zwiększenia się lepkości oraz stopniowe zastyganie do postaci stałego ciała amorficznego. Wyróżnić można również obszar T_2 , w którym szybkość wzrostu zarodków oraz szybkość liniowa krystalizacji jest na tyle duża, aby proces krystalizacji mógł zaistnieć. Dlatego, gdy zakrzepnięte szkło zostanie ogrzane do rozpatrywanego obszaru temperatury, rozpocznie się proces tworzenia kryształów, a zatem nastąpi dewitryfikacja szkła. Lepkość przechłodzonej cieczy w tym zakresie wynosi około $10^2 - 10^4 \text{ N*s/m}^2$ [69, 73].

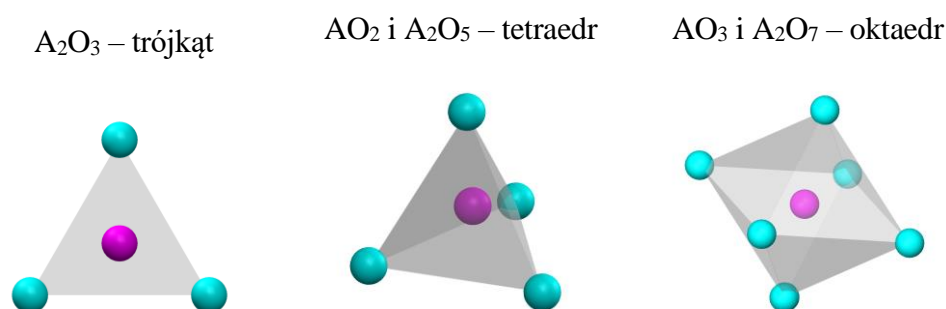


Rys. 5. Wykresy zależności pomiędzy temperaturą przechłodzenia cieczy T_x , a szybkością wzrostu zarodków (SZ) i szybkością liniowej krystalizacji (SK) dla trzech najczęściej spotykanych wariantów materiałów szklanych [69].

Poza sprzyjającym zakresem temperatury dla tworzenia się zarodków własnych krystalizacji w przechłodzonej cieczy, istotnym czynnikiem są także mikroskopijne zanieczyszczenia stałe. Ich obecność przyczynia się do procesu krystalizacji poprzez epitaksjalne narastanie na ich

powierzchni, przez co zanieczyszczenia te pełnią funkcję zarodków obcych. Na proces krystalizacji cieczy wpływ ma także obecność pęcherzyków gazu oraz obecność niejednorodności, które są rezultatem napięcia powierzchniowego – miejsca kontaktu z nierównościami naczynia, takie jak rysy, ostre krawędzie, których funkcja podobna jest do zarodków obcych [69].

Najbardziej rozpowszechnioną grupą szkieł są szkła tlenkowe. Szkła te otrzymywane są z substancji szkłotwórczych, czyli takich, które posiadają zdolność do osiągnięcia stanu szklistego podczas wolnego studzenia, czyli takiego, które nie wymusza gwałtownego obniżenia temperatury stopu. Można stwierdzić, że takie substancje preferują zeszklenie, a nie krystalizację [73]. Zgodnie z zasadami Zachariasena, tlenek posiada właściwości szkłotwórcze gdy: atom centralny (A) otoczony jest przez małą ilość atomów tlenu (O); atom tlenu (O) połączony jest maksymalnie z dwoma kationami; wielościany koordynacyjne nie posiadają wspólnych ścian lub krawędzi, a jedynie wspólne wierzchołki, gdzie przynajmniej dwa z nich muszą znajdować się w obrębie kilku wielościanów koordynacyjnych [69, 75]. Ponadto formowanie się szkła możliwe jest gdy: elektroujemność atomu centralnego (A) powinna znajdować się w przedziale od 1,8 do 2,1 według skali Paulinga; średnica atomów tworzących szkło nie jest większa od 1,5 Å [80]. Tlenki o atomie centralnym (A) spełniające te zasady przedstawiono na rysunku 6 wraz z odpowiadającymi im figurami koordynacyjnymi [69].

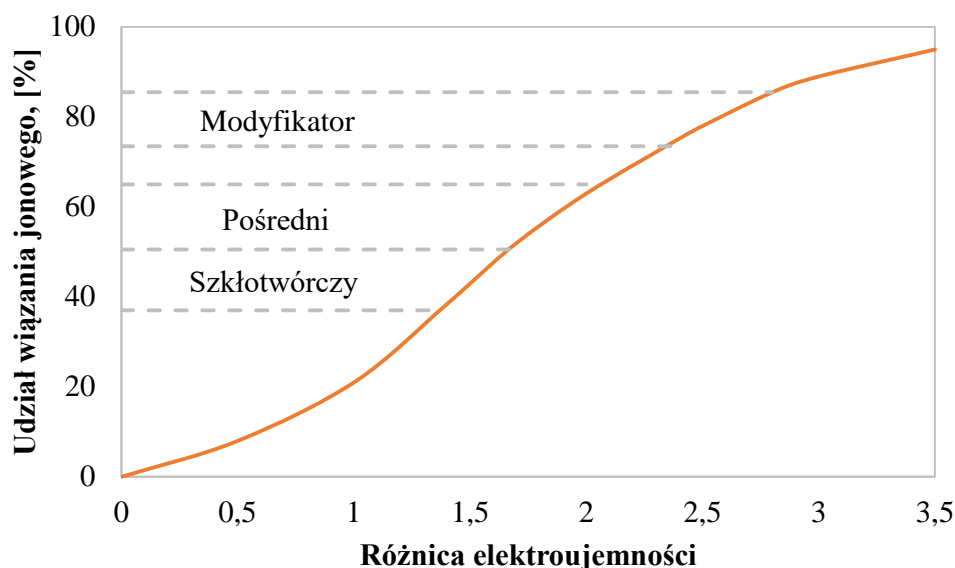


Rys. 6. Figury koordynacyjne tlenków spełniających zasady Zachariasena, atom centralny A znajduje się w środku figury, natomiast w narożach atomy tlenu [69].

Można zatem wyróżnić, zgodnie z powyższymi regułami, takie tlenki szkłotwórcze jak: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , As_2O_5 , V_2O_5 . Tlenki te, poprzez mostki tlenowe, mogą samodzielnie lub w mieszaninie, z jednym lub wieloma tlenkami, tworzyć materiał szklisty. W niektórych przypadkach zeszklenie materiału możliwe jest tylko w przypadku mieszanin, lecz (wspomniane tlenki oraz inne związki) możliwe jest to jedynie do pewnego stopnia, który

warunkowany jest proporcjami molowymi substancji użytych do wytworzenia danego materiału [69, 75, 80].

Więźba szkła tlenkowego może być modyfikowana za pomocą dodatków, wprowadzanych na etapie wytwarzania materiału. Wpływ danego dodatku, w postaci tlenku, na więźbę szkła zależy od rodzaju wiązania chemicznego między jego atomami, a ściślej, wynika z różnicy elektroujemności między nimi. Wraz ze wzrostem różnicy elektroujemności lub inaczej wzrostem jonowego charakteru wiązań między atomem centralnym, a atomem tlenu, a tym samym zaniku kowalencyjnego charakteru wiązań, tlenek traci właściwości szkłotwórcze, ponieważ ich wiązania chemiczne są zbyt słabe. W następstwie tego tlenek taki rozbija wiązania mostków tlenowych więźby szklanej, jest czynnikiem depolimeryzującym w szkło, przez co określa się go jako modyfikator/topnik szkła. Modyfikatory mają zasadowy charakter. Wyróżnia się także tlenki pośrednie/stabilizujące, które mają charakter amfoteryczny. Mogą wbudowywać się w więźbę szkła poprzez zastąpienie szkłotwórczej figury koordynacyjnej, lecz same nie są w stanie utworzyć więźby szklanej, ze względu na stopień jonowości ich wiązań [69, 73, 75, 81]. Zależność tę, przedstawić można za pomocą pojęcia procentowego udziału jonowości wiązania A-O, którą przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Wykres zależności udziału procentowego wiązania jonowego względem różnicy elektroujemności oraz wpływu tej zależności na funkcję dodatku w szkło [69].

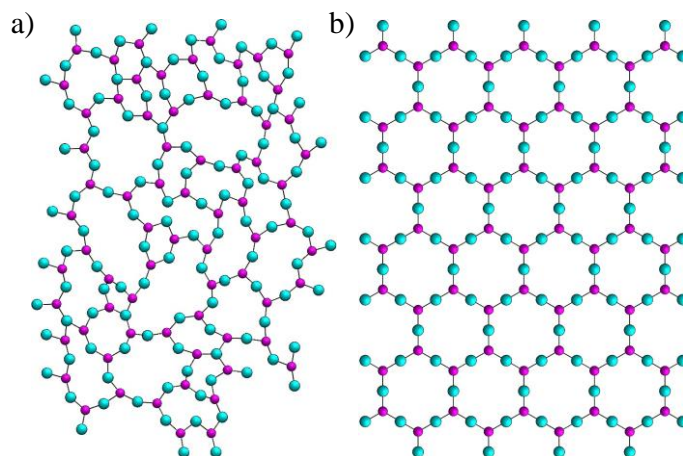
Do tlenków zaliczanych do modyfikatorów, zalicza się m.in.: Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , BaO , natomiast funkcję pośrednią pełnią takie tlenki jak: Al_2O_3 , PbO , ZnO , CdO , Ti_2O [69, 75].

Ponadto do szkieł dodawane są barwniki, które w strukturze szkła tworzą centra barwne, pochłaniają one promieniowanie elektromagnetyczne. Barwnikami są metale szlachetne lub tlenki metali przejściowych [75].

3.2. Struktura i własności szkieł krzemianowych

Materiały szkliste wytworzone na bazie tlenku krzemu (SiO_2), nazywane szklami kwarcowymi/krzemianowymi, są najbardziej rozpowszechnioną grupą wśród materiałów szklistych. Wpływ na to ma fakt, że tlenek ten łatwo jest zeszklić, gdyż konieczna do tego minimalna szybkość ochładzania wynosi $7 \cdot 10^{-4}$ [stopni/s] dla zarodkowania własnego oraz $6 \cdot 10^{-3}$ [stopni/s], w przypadku obecności zarodków obcych [72]. Ponadto, surowiec do jego wytworzenia jest stosunkowo czysty, tani oraz dostępny w dużych ilościach. Tlenek krzemu przeważnie stanowi od 60 do 100%, a w jego miejsce dodawane są modyfikatory [81]. Szkła na jego bazie, w warunkach niewielkich szybkości przepływu oraz małej wartości lepkości, uważane są za ciecz newtonowską [73]. Podstawową jednostką budującą więźbę szklaną jest tetraedr – figura koordynacyjna $[\text{SiO}_4]$, gdzie każdy atom tlenu połączony jest z dwoma atomami krzemu, a także jest wierzchołkiem dwóch figur koordynacyjnych, tworząc mostek tlenowy. Tetraedry te mogą łączyć się bezpośrednio lub przez jony metalu, a ich ułożenie przestrzenne odbiega od regularnego. Figury koordynacyjne są przez to zdeformowane (rotacje atomów tlenu względem atomów centralnych wiązania Si-O-Si oraz zmiana wartości kątowej między sąsiednimi wiązaniami O-Si-O) [69, 72, 81]. Uważa się, że struktura szkieł kwarcowych jest submikroheterogeniczną (struktura cybotaktyczna [74]). Oznacza to, że wokół obszarów o dużym stopniu nieuporządkowania występują obszary, których uporządkowanie nie przekracza kilkuset nanometrów. Obszary te określa się jako domeny lub klastry. Stąd, podczas opisywania szkieł, wyróżnić można dwa pojęcia: struktura (podstawowe elementy budowy) oraz tekstura (relacja między jednostkami ponadmolekularnymi) [73]. Na rysunku 8a przedstawiono strukturę w 2D dla szkła kwarcowego, natomiast na rysunku 8b strukturę w 2D sieci krystalicznej, dla tlenku krzemu [69, 72, 79]. Bezpośrednie lub pośrednie połączenia w strukturze szkła są wynikiem własności wiązań Si-O (charakter kowalencyjno-jonowy), cechują się one dużym stopniem kowalencyjności, który wynosi 50%. Sprawia to, że figury koordynacyjne $[\text{SiO}_4]$ łączą się wzajemnie poprzez wspólne atomy tlenu (mostki tlenowe) tworząc wieloatomowe zespoły, które określa się jako aniony/makroaniony krzemotlenowe. Ze względu na to, struktura szkła (anion krzemotlenowy) posiada możliwość elektrostatycznego przyciągania różnych kationów

oraz innych jednostek strukturalnych, takich jak grupy wodorotlenowe, tworząc z nimi wiązania o charakterze jonowym [72, 75].



Rys. 8. Przedstawienie struktury na płaszczyźnie: a) więźby szkła tlenku krzemu według teorii ciągłej bezpostaciowości; b) sieci krystalicznej tlenku krzemu. Na rysunkach czwarty tlen tetraedrów jest niewidoczny. Kolor: aqua – atomy tlenu; magenta – atomy krzemu [69, 72, 74, 79].

Tabela 1. Przedstawienie składów chemicznych dla szkieł przemysłowych (% masy) [73, 83].

Rodzaj szkła	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	BaO	PbO	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Pozostałe
Gospodarcze	10,9	4,3	6,8	0	0	3,4	0	0,4	0	73,6	-
Butelkowe	13,5	0,4	11,0	1,5	0	0	0	1,0	0	72,3	SO_3
Farmaceutyczne	9,0	3,0	0	0	0	6,5	0	9,0	8,0	64,5	-
Szkło float	13,0	0,6	8,4	3,9	0	0	0	1,0	0	72,0	SO_3 , Fe_2O_3
Laboratoryjne	4,1	0,5	0,3	0,2	0	0	0	2,2	11,9	80,8	-
Żarówkowe	16,3	1,0	5,5	3,4	0	2,0	0	1,4	0	70,3	-
Włókno szklane E	0,5	-	19,0	3,5	0	0	0	15,0	7,0	55,0	F_2
Stosowane w elektronice	4,0	9,0	0	0	0	0	29,0	2,0	0	56,0	-

Wśród szkieł kwarcowych wyróżnić można m.in.: krzemionkowe (do pracy w wysokiej temperaturze $<1000^{\circ}C$), sodowe, sodowo-wapienne (okienne), sodowo-potasowo-wapienne (naczynia laboratoryjne), glinoborokrzemianowe (włókna szklane), borokrzemianowe (naczynia laboratoryjne, produkty gospodarstwa domowego), ołowiane (szkło kryształowe,

optyczne) [76, 81, 82]. W tabeli 1 zestawiono składy chemiczne dla przykładowych szkieł produkowanych przemysłowo [73].

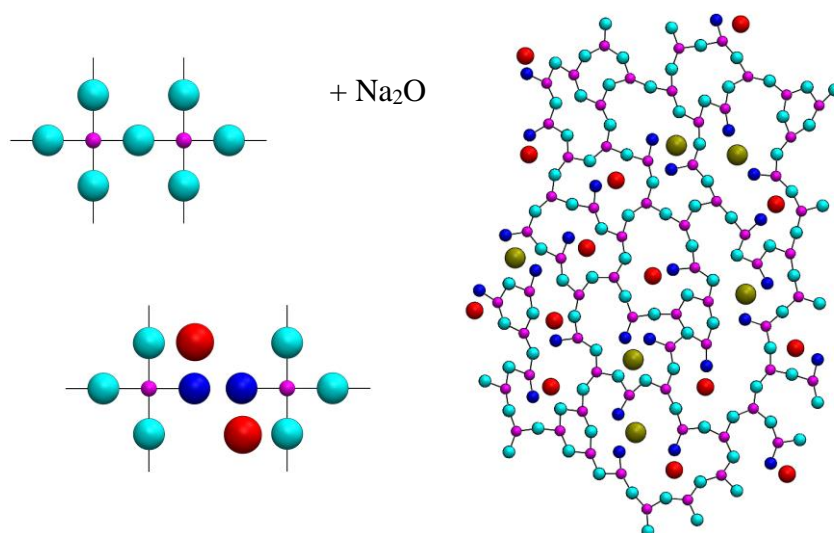
Gęstość szkła jednoskładnikowego – krzemionkowego wynosi około $2,2 \text{ g/cm}^3$, gdzie dla kwarcu oraz β -krystobalitu odpowiednio $2,65 \text{ g/cm}^3$ i $2,32 \text{ g/cm}^3$. Oznacza to, że od 5 do 17% objętości, w stosunku do krystalicznej formy krzemionki, jest pustą przestrzenią międzyatomową [72, 77]. Materiał ten cechuje się izotropowością. Szkło kwarcowe nie posiada wyraźnej temperatury topnienia, gdy jest ogrzewane, przechodzi z stanu stałego do stanu przechłodzonej cieczy, o dużej lepkości, zgodnie z teorią przedstawioną we wcześniejszym podrozdziale. Mięknie, zgodnie z definicją Littletona [73], w temperaturze około 1600°C [84, 85]. Przewodność cieplna szkła jest bardzo mała, jest ono także izolatorem elektrycznym [82]. Materiał ten, w temperaturze pokojowej, podlega prawu Hooke'a, nie posiada własności plastycznych, jest kruchy oraz twardy. Przez to jest wrażliwy na uszkodzenia powierzchniowe, co powoduje małą eksperymentalną wartość wytrzymałości na rozerwanie ($30 - 90 \text{ MPa}$), w porównaniu do wytrzymałości teoretycznej ($10000 - 30000 \text{ MPa}$). Jest transparentny dla promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widma widzialnego. Odporny jest na działanie wysokiej temperatury, szoków cieplnych oraz kwasów, lecz szkła te podatne są na oddziaływanie zasad oraz wody. Pomimo korzystnych własności, szkła krzemionkowe nie są powszechnie stosowane, ze względu na wysoką temperaturę mięknięcia, która powoduje wzrost kosztów produkcji. Własność tę można jednak modyfikować, gdyż dodatki, a zatem zmiana składu chemicznego szkieł krzemionkowych, przyczyniają się do zmian w strukturze więźby szkła, a to powoduje zmianę własności [69, 73, 75, 76, 81].

Szkło kwarcowo-sodowo-wapniowe, zwane także zwykłym, ma najpowszechniejsze użycie przemysłowe, a jego skład molowy, w ujęciu procentowym, najczęściej wynosi 70% SiO_2 , 20% Na_2O , 10% CaO [69, 75]. Zróżnicowanie składu chemicznego tej grupy szkieł jest m.in. rezultatem sposobu ich przetwarzania (formowanie przez rozdmuch zautomatyzowany lub ustny, odlewane – szkło płaskie) [86] i jest one następujące (w % masy) [87, 88]:

- dwutlenek krzemu (SiO_2) w przedziale od 69 do 74%, natomiast atomowo Si od 32 do 35%,
- tlenek wapnia (CaO) w przedziale od 5 do 14%, natomiast atomowo Ca od 3,5 do 10,1%,
- tlenek sodu (Na_2O) w przedziale od 10 do 16%, natomiast atomowo Na od 7,4 do 11,9%,
- tlenek magnezu (MgO) w przedziale od 0 do 6%, natomiast atomowo Mg od 0 do 3,7%,
- tlenek glinu (Al_2O_3) w przedziale od 0 do 3%, natomiast atomowo Al od 0 do 1,6%,

- inne, w przedziale od 0 do 5%, natomiast atomowo $< 5\%$.

Surowcami do jego wytworzenia są czysty piasek kwarcowy, mączka wapienna (CaCO_3), topnik w postaci sody (Na_2CO_3) oraz składniki pomocnicze [76]. Tlenki sodu i wapnia istotnie wpływają na więźbę szklaną. Rozrywają strukturę szkła kwarcowego poprzez otwieranie mostków tlenowych Si-O-Si (rys. 9). Dzieje się tak, ponieważ atomy tlenu w wiązaniach Ca-O/Na-O są słabiej związane z kationem w porównaniu do wiązań Si-O, przez co słabiej związane atomy tlenu przyciągane są przez jony Si, ponieważ te „chcą otaczać się” możliwie największą liczbą atomów tlenu (4), tworząc własny układ koordynacyjny, bez wspólnych elementów. W następstwie tego, w więźbie szkła, wyróżnić można mostkowe oraz niemostkowe atomy tlenu, które są konsekwencją braku konieczności uwspólniania atomów tlenu z sąsiadującymi jonami krzemu.



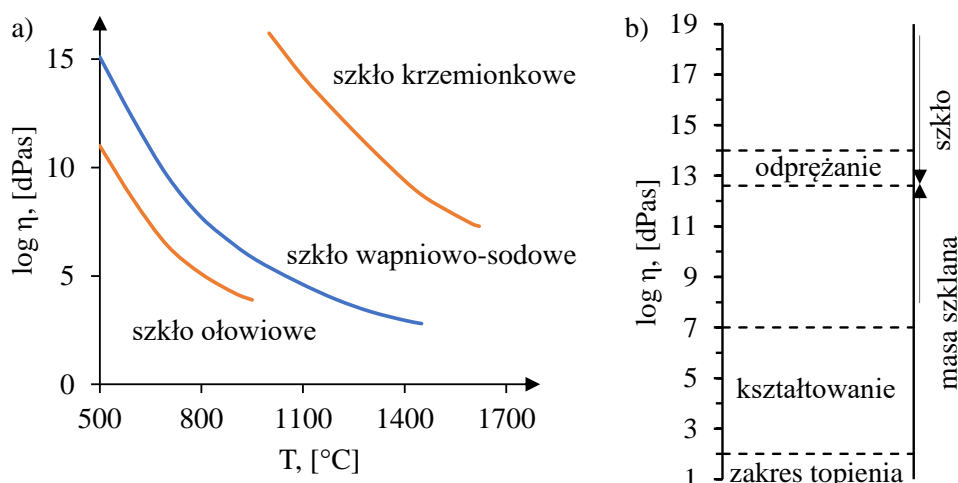
Rys. 9. Przedstawienie schematyczne reakcji z Na_2O tetraedrami tlenku krzemu oraz struktury, na płaszczyźnie, więźby szkła kwarcowo-sodowo-wapieniowego według teorii ciągłej bezpostaciowości. Na rysunkach czwarty tlen tetraedrów jest niewidoczny. Kolor: aqua – mostkowe atomy tlenu; niebieski – niemostkowe atomy/aniony tlenu; magenta – atomy krzemu; czerwony – kationy sodu; złoty – kationy wapnia [90].

Struktura więźby podobna jest do sieci polimerowej, a na jej perymetrze znajdują się kationy Ca/Na oraz niemostkowe atomy tlenu, które pełnią funkcję anionów [72, 73, 77, 89]. Makroskopowo, szkła kwarcowo-sodowo-wapieniowe są jednorodne, lecz rozważając aspekt tekstury tych szkieł należy zauważyć, że kationy Na oraz Ca tworzą klastry (mikrowydzienienia), czyli obszary w nie wzbogacone oraz obszary bogate w krzemionkę. Klastry kształtem

przypominają krople o promieniu od 2 do 3 nm, a tworzą się już przy stężeniu 2-3% mol. jonów litowców, do około 30% mol. Klastry te opisuje się zjawiskiem likwacji – krople o różnym składzie chemicznym, które nie mieszają się z więźbą szkła [77]. Strukturalnie, odpowiadają one różnym odmianom polimorficznym tlenku krzemu oraz odpowiednim, względem składu chemicznego, krzemianom [73]. Budowa klastrowa szkielec zanika na skutek obróbki cieplnej. Wraz ze wzrostem temperatury, w pierwszym etapie obszary te powiększają się, z czasem różnica stężeń zanika, a struktura ulega ujednorodnieniu [77].

Rozerwanie mostków tlenowych powoduje, że wytwór szklany zawierający tlenek sodu cechuje się gorszą odpornością na korozję atmosferyczną, ponieważ otwarcie mostków tlenowych ułatwia proces hydrolizy szkła, który objawia się poprzez zmatowienie powierzchni. Ponadto woda powoduje wymywanie alkaliów z więźby szkła, a ta gdy odparowuje z powierzchni, sprawia, że oddziałują na nią roztwory silnych alkaliów, które przyczyniają się do jego korozji. Proces ten wzmacnia wysoka temperatura. Korozja wywołana oddziaływaniem alkaliów dotyczy jedynie miejsc, w których szkło było narażone na ich długotrwałe oddziaływanie. Zjawisko to może być ograniczone poprzez zmianę składu chemicznego szkła – wzbogacenie go w tlenki wapnia oraz magnezu. Szkło zwykle odporne jest na działanie kwasów, soli oraz ich roztworów [76].

Otwarcie mostków tlenowych przyczynia się także do obniżenia temperatury mięknięcia szkła (mięknięcie Littletona [73]), przez co proces technologiczny wytwarzania z niego produktów jest tańszy (dodatek 15% Na₂O oraz 10% CaO, obniża ją z 1600°C do 700°C), lecz zwiększa ryzyko krystalizacji szkła, poprzez zwiększenie ruchliwości zespołów oraz atomów [69, 81]. Pożądaną lepkość dla szkła zwykłego, w zależności od metody formowania, osiąga się w temperaturze 1000 – 1100°C [76]. Do temperatury 500 – 600°C nie ulega deformacji [85]. Na rysunku 10 przedstawiono wykres zmienności lepkości w funkcji temperatury (a), dla trzech rodzajów szkła kwarcowego oraz przedziałów wartości lepkości istotnych z punktu widzenia technologii przetwórczej w przemyśle szklarskim (b) [75], natomiast w tabeli 2 przedstawiono zmienność temperatury mięknięcia szkła w zależności od jego składu chemicznego [91].



Rys. 10. Wykresy przedstawiające: a) krzywe lepkości w funkcji temperatury dla szkła ołowiowego, wapniowo-sodowego oraz krzemionkowego, b) wykres charakterystycznych przedziałów lepkości masy szklanej, istotnych z punktu widzenia technologii przetwórczej [75].

Tabela 2. Przedstawienie stałych punktów wiskozymetrycznych – temperatury mięknięcia, dla szkieł o różnym składzie chemicznym [91].

Rodzaj szkła	Temperatura mięknięcia [°C]
Specjalne ołowiowe	384
Alkaliczne ołowiowo-krzemianowe	528
Ołowiowo-krzemianowe	602
Borokrzemianowe	720
Sodowo-wapniowo-krzemianowe	724
Neutralne (borokrzemianowe)	794
Wapniowcowo-glinokrzemianowe	908
Bezalkaliczne glinokrzemianowe	961

Szkło zwykle cechuje się gęstością rzeczywistą na poziomie około $2,5 \text{ g/cm}^3$ [76, 85, 87]. Jego teoretyczna wytrzymałość na rozciąganie wynosi od 6500 do 8500 MPa, lecz doświadczenia wykazały, że rzeczywista, mieści się w zakresie od 30 do 70 MPa. Kluczowe znaczenie w tej kwestii ma tlenek wapnia, który, w przeciwieństwie do tlenku sodu, poprawia tę własność. Wytrzymałość na ściskanie wynosi natomiast od 500 do 1000 MPa, a moduł sprężystości 7×10^{10} Pa. Przewodność cieplna szkła sodowo-wapiennego przeważnie wynosi około $1 \text{ W/(m}^{\circ}\text{K)}$, a ciepło właściwe c wynosi $0,72 \cdot 10^3 \text{ J/(kg}^{\circ}\text{K)}$ [74, 85, 87]. W tabeli 3 zestawiono wybrane tlenki oraz ich wpływ na własności szkieł kwarcowych, należy jednak podkreślić, że wzajemne

interakcje między poszczególnymi tlenkami, mogą sprawić, że szkło będzie cechować się innymi własnościami od pożądaných.

Tabela 3. Wybrane tlenki oraz ich wpływ na własności szkła kwarcowego.

<i>Związek chemiczny</i>	<i>Funkcja oraz wpływ na własności</i>
Li_2O	Modyfikator struktury szkła. Jego dodatek powoduje utworzenie licznych zarodków krystalizacji (zjawisko likwacji), o wymiarach 1-10 nm, które powstają w wyniku zamrożenia układu – powstanie dwóch cieczy. W rezultacie szkło z jego dodatkiem cechuje się opalescencją [72]. Powoduje obniżenie lepkości masy szklanej w wysokiej temperaturze [73, 75].
Na_2O	Modyfikator struktury szkła, rozrywa mostki tlenowe z krzemem. Jego dodatek obniża lepkość w wysokich temperaturach oraz wytrzymałość szkła, zwiększa rozszerzalność cieplną, korozję powierzchniową [69, 75, 81, 92]. Jest topnikiem, którego zadaniem jest obniżenie temperatury topienia szkła [76].
CaO	Modyfikator struktury szkła, rozrywa mostki tlenowe z krzemem. Jego dodatek powoduje wzrost wytrzymałości oraz twardości szkieł zawierających jony Na^+ i K^+ , ponieważ hamuje ruchliwość pierwiastków alkalicznych [69, 81, 92]. Powoduje obniżenie lepkości masy szklanej [75]. Jego dodatek przyczynia się do zaistnienia zjawiska likwacji [72]. Jego dodatek do szkła kwarcowo-sodowego powoduje, że staje się ono nierozpuszczalne w wodzie, a zatem zwiększa się jego odporność chemiczna [76].
K_2O	Modyfikator struktury szkła, rozrywa mostki tlenowe z krzemem. Wpływ na własności szkła podobne do tlenku sodu, lecz jego jony są mniej mobilne w strukturze, ponieważ jon K^+ jest większy od jonu Na^+ [92]. Obniża temperaturę mięknięcia szkła [76].
ZnO	Modyfikator struktury szkła, rozrywa mostki tlenowe z krzemem. Jego oddziaływanie na szkło kwarcowe jest podobne do tlenku wapnia [92]. Powoduje obniżenie lepkości masy szklanej w wysokiej temperaturze, natomiast w niskiej podwyższa ją [73, 75]. Zmniejsza współczynnik rozszerzalności cieplnej, przez co jest bardziej odporne na szoki temperaturowe [76].
PbO	Modyfikator struktury szkła, który posiada zdolność do przyczepiania się do tetraedrów SiO_4^{4-} [92]. Powoduje obniżenie lepkości masy szklanej [75]. Wpływa na współczynnik załamania światła, który zostaje podwyższony [76].
Al_2O_3	Stabilizator struktury szkła. Kationy Al^{3+} zastępować mogą kationy Si^{4+} w sieci utworzonej przez tetraedry SiO_4^{4-} poprzez przyłączenie tetraedru tlenku aluminium. W skutek tego wzrasta lepkość przechłodzonej cieczy ograniczając możliwości formowania oraz silnie hamując proces krystalizacji [81, 92]. Ponadto jego dodatek poprawia własności mechaniczne, chemiczne oraz cieplne szkieł (szkła żaroodporne) [76]. Obniża temperaturę krystalizacji szkła do 3% dodatku, powyżej którego tendencja się odwraca. Powoduje także zwiększanie się liniowej szybkości krystalizacji [73].

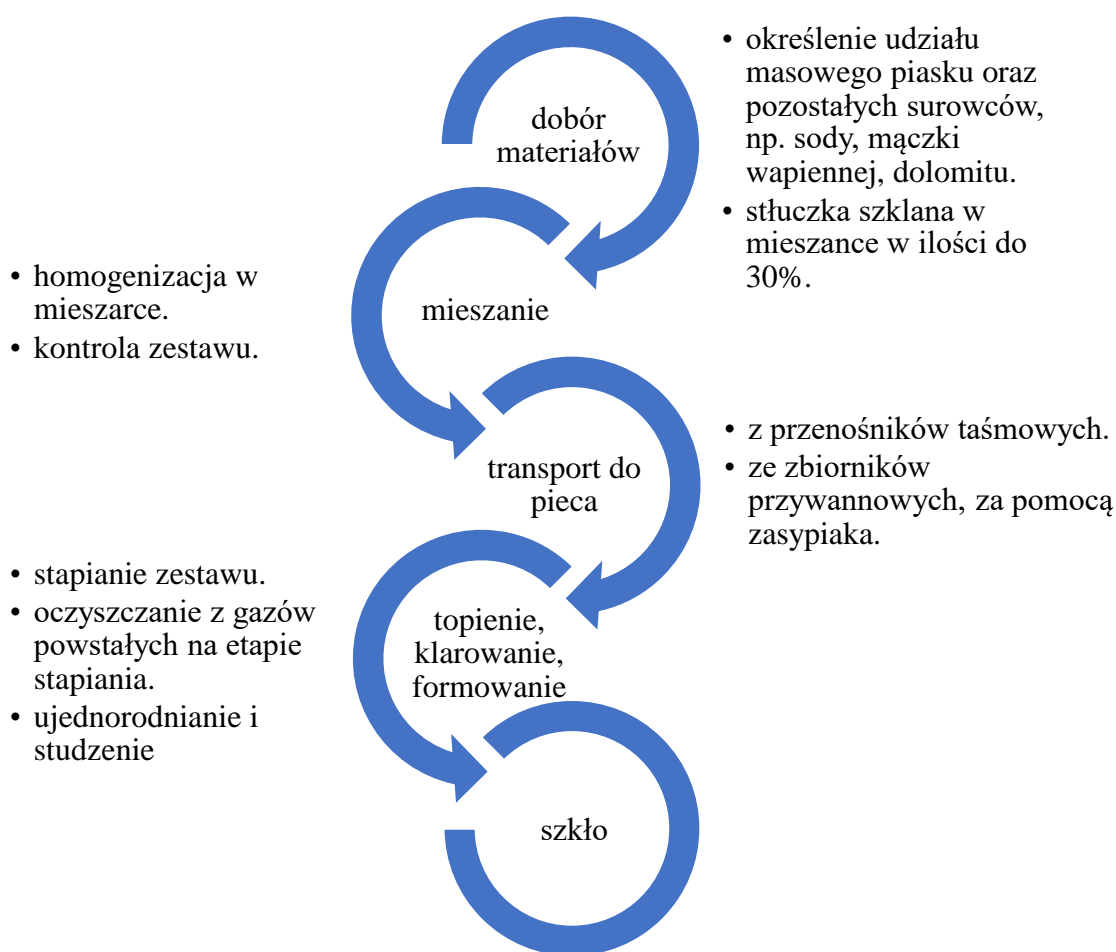
B_2O_3	Stabilizator struktury szkła. Analogicznie jak dla tlenku aluminium, zastępuje tlenek krzemu w strukturze. Tlenek boru powoduje łączenie się przerw siatki więzby szkła. Powoduje obniżenie lepkości szkła w wysokich temperaturach, natomiast podnosi w zakresie niskich, nie obniżając własności wytrzymałościowych oraz nie zmienia rozszerzalności cieplnej [73][75, 76, 92]. Ponadto prędkość topienia szkła oraz jego klarowanie poprawia się. Obniżeniu ulega ryzyko krystalizacji [76], ze względu na zmniejszenie liniowej szybkości krystalizacji (SK). Jego dodatek sprawia obniżenie się temperatury krystalizacji szkła [73].
P_2O_5	Maksymalna rozpuszczalność zależna jest od składu chemicznego zestawu, np. dla systemu SiO_2 -CaO- Na_2O wartość graniczna to około 1,5% masy [93], dla SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O wartość graniczna to około 4% mol%. Jego dodatek do czystego szkła kwarcowego powoduje rozerwanie mostków tlenkowych łączących tetraedry SiO_4^{4-} przyczyniając się do depolimeryzacji więzby szkła, a następnie jej kopolimeryzacji. Przeciwny efekt widoczny jest dla szkieł kwarcowych, których skład chemiczny jest wzbogacony o inne kationy, np. Na^+ . Dodatek P_2O_5 powoduje podwyższenie lepkości szkła w niskich temperaturach [94]. Ponadto w szklach typu flat obniża temperaturę likwidus około 25-50°C oraz znacząco obniża szybkość krystalizacji szkła. Ponadto P_2O_5 poprawia trwałość chemiczną szkieł sodowo-wapniowych [93].
ZrO_2	Kationy Al^{3+} zastępować mogą kationy Si^{4+} w sieci utworzonej przez tetraedry SiO_4^{4-} [81]
MgO	Podnosi lepkość szkła w niskich temperaturach. Obniża liniową szybkość krystalizacji (SK) oraz dodatek do 5% w miejsce CaO, powoduje obniżenie temperatury krystalizacji, lecz nieznacznie wzrasta lepkość [73].
Tlenki: Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , $Se^{2/4/6+}$, związki Cd i S	Powodują zmianę zabarwienia szkła. Dodawane w różnych proporcjach powodują zabarwienie szkła na: jasnoniebieski, zielony, żółty, fioletowy, żółtobrązowy, niebieskozielony, intensywny niebieski, szarobrązowy, czarny, czerwony, różowy. Naturalnie występują w surowcach używanych w zestawach szklarski, przeważnie uznawane są za zanieczyszczenie, dlatego aby uzyskać szkło bezbarwne do procesu dodawane są utleniacze oraz związki o barwie dopełniającej [76, 83, 95–97].

3.3. Procesy i technologie wytwarzania różnych rodzajów szkła krzemianowego

Proces wytwarzania szkieł krzemianowych jest jednakowy niezależnie od rodzaju produkowanego szkła i w uproszczeniu polega na stopieniu przygotowanych zestawów szklarskich i następnego jego przechłodzeniu. Schematycznie proces ten przedstawiono na rysunku 11. Wyróżnić można następujące etapy procesu produkcji szkieł krzemianowych [73, 98]:

1. dobór materiałów dla zestawu szklarskiego (mieszanina surowców o odpowiednim składzie chemicznym),
2. odważenie surowców,

3. mieszanie,
4. kontrola surowców i przygotowanej mieszaniny,
5. transport do pieców szklarskich,
6. topienie masy szklanej,
7. klarowanie stopu,
8. ujednorodnienie stopu i formowanie.



Rys. 11. Schemat procesu wytapiania szkła [73, 98].

W pierwszym etapie dobiera się surowce oraz ich proporcje względem ich składu chemicznego oraz składu chemicznego projektowanego szkła, zgodnie z recepturą, gdzie należy uwzględnić dodatek stłuczki szklanej, w ilości do 30%. Następnie sporządza się zestaw szklarski odważając zgodnie z recepturą surowce zmagazynowane w silosach, takie jak: piasek, soda kalcynowana, mączka wapienna, dolomit, stłuczka szklana, surowce klarujące oraz odbarwiający. Po ich odważeniu przekładane są do mieszarki, w którym mieszane są przez określony czas, gdzie opcjonalnie nawilżane są wodą, w celu ograniczenia pylenia, zapobiegania rozwarstwiania się

zestawu oraz ułatwienia stapienia. Po jego zakończeniu wykonuje się kontrolę jakości przygotowanej mieszaniny, poprzez pobranie kilku próbek z różnych miejsc oraz ich analizie pod względem składu chemicznego, granulometrycznego oraz wilgotności. Gotowy zestaw transportuje się następnie do zasobników, z których za pomocą urządzeń transportowych napełnia się piec szklarski, w którym na skutek ogrzewania zestaw stapia się tworząc masę szklarską. Proces ten obejmuje takie stadia jak [73]:

- tworzenie krzemianów,
- tworzenie szkła,
- klarowanie – usunięcie gazów z masy szklarskiej,
- ujednorodnienie masy szklarskiej,
- studzenia.

W trakcie stapienia zestawów szklarskich zachodzą w niej przemiany fizyczne, chemiczne, fizykochemiczne. Wśród tych pierwszych wyróżnić można procesy związane z uwalnianiem do atmosfery wody, topieniem się składników, przemianami polimorficznymi, ulatnianiem się do atmosfery składników zestawu. Na przemiany chemiczne składają się reakcje: rozkładu węglanów, azotanów, siarczków oraz innych składników zestawu; wytrącania soli podwójnych węglanów; reakcje utleniania i redukcji; powstawanie krzemianów. Przykładowy przebieg reakcji przedstawiono w tabeli 4, dla zestawu składającego się z $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$.

Tabela 4. Reakcje zachodzące podczas stapienia zestawu szklarskiego składającego się z SiO_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 [73].

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Reakcje</i>
>600	Powstawanie: $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$
600-830	$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CO}_2$
720-900	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
780	Powstawanie i topienie eutektyki: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$
813	Topnienie: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
855	Topnienie: Na_2CO_3
912	Rozkład: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
960	Rozkład: $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
1010	Reakcja: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
1200	Powstawanie jednorodnego stopu, rozpad kwarcu i CaSiO_3

Przemiany fizykochemiczne zestawu związane są z interakcjami między stapienym zestawem szklarskim/masą szklaną, a atmosferą pieca, która może być utleniająca lub redukująca,

oddziaływaniem korozyjnym i erozyjnym na masę szklaną materiałów ogniotrwałych (przyczyniające się do jej krystalizacji), reakcjami jonowymi – wpływają na barwę szkła, kinetyką transformacji krzemianów oraz krzemionki [73].

W rezultacie przemian chemicznych stopianych surowców oraz oddziaływania na masę szklaną: atmosfery pieca, materiałów ogniotrwałych, a także adhezji powietrza na powierzchni surowców w stopionym szkłe znajdują się gazy, m.in. dwutlenek węgla, azot, tlen, wodór, para wodna, dwutlenek siarki, trójtlenek siarki. Są one rozpuszczone lub tworzą w nim pęcherze. W celu ich usunięcia masę szklarską poddaje się procesowi klarowania. Towarzyszy mu najwyższa temperatura stopionej masy, której lepkość odpowiada 100 dPas. Klarowanie można zrealizować chemicznie lub mechanicznie. Po jego zakończeniu masa szklarska zostaje ujednorodniona, tj. ochłodzona do temperatury, w której uzyskuje się jednakowe własności masy szklanej w całej jej objętości oraz pozbawia się jej widocznych smug, w niezbędnym do tego czasie. Następnie jest studzona do temperatury formowania z niej wyrobów [73].

3.4. Recykling szkła

Ze względu na powszechne wykorzystywanie materiałów szklanych, generowana jest spora ilość odpadów [75]. Szkło, ze względu na posiadane własności stosowane jest m.in. jako opakowania, przedmioty gospodarstwa domowego, w budownictwie/architekturze, branży logistycznej, elektronice, telekomunikacji, motoryzacji, optyce, na elementy aparatur chemicznych, a także jako wyroby jubilerskie. Wyroby te wykonywane są z różnego rodzajów szkieł. Powszechnie stosowanymi są szkła sodowo-wapniowe, m.in. typu float. Szkła te są bazą dla takich typów szkła jak: hartowane, matowe, laminowane, dźwiękochłonne. Wykonuje się z niego szeroką gamę produktów dla różnych sektorów przemysłu. Stanowiąc może samodzielny element lub być częścią takich produktów jak okna, meble, drzwi, lustra, balustrady, kabiny prysznicowe, szyby (m. in. w przemyśle motoryzacyjnym, fotowoltaicznym) [98–100], ale także jest podstawowym materiałem wykorzystywanym do tworzenia wszelkiego typu przeszkleń elewacyjnych [101], ścian [100]. Z szkieł sodowo-wapniowych wykonuje się także opakowania, które barwi się na różne kolory, ze szkieł kwarcowych wykonuje się tygłe wysokotemperaturowe oraz okna do pieców [81, 85, 86, 102, 103]. Szkła te różnią się od siebie składem chemicznym, co istotnie wpływa to na parametry przetwarzania szkła, jak wspomiano w powyższych podrozdziałach, sprawiając, że wymieszane z sobą nie spełniają wymagań zamkniętego systemu recyklingu [83]. Ponadto elementy szklane pokrywane są różnego rodzaju powłokami oraz klejami, etykietami, a także łączone są z innymi materiałami, stanowiąc zanieczyszczenie

fizyczne, lecz także mogą być zmieszane z kamieniami lub ceramiką [86, 95], co sprawia, że ich recykling jest utrudniony lub niemal niemożliwy [86]. Bezdyskusyjną zaletą jest to, że materiały te łatwo przetopić i nadać im nowy, pożądany kształt, bez utraty własności pierwotnych [95], zatem można je w wielokrotnie przetwarzać [104], gdy zadba się od odpowiednią ich segregację, tj. czystość fizyczną, jak i chemiczną. Jego zaletą jest również to, że jest materiałem obojętnym (nie wchodzi w reakcje z żywnością), a także stosunkowo prosto go ponownie wykorzystać, dotyczy to jednak głównie opakowań [86], np. butelki szklane zamiast przetapiać można powtórnie napełnić (logistyka zwrotna [105, 106]), po poprzedzającej ten proces dekontaminacji [107, 108]. Ponadto ilość energii potrzebnej do przetworzenia odpadów szklanych jest mniejsza w porównaniu do procesu stapiania surowców szklarskich, gdyż temperatura ich topnienia jest znacząco wyższa, w porównaniu z temperaturą topnienia szkła [83, 95]. Oszacowano, że dodanie 10% materiału wtórnego obniża o 2-3% koszt energii procesu wytwarzania szkła [95, 104]. Jednakże, bazowanie wyłącznie na surowcach wtórnych może okazać się nieuzasadnione ekonomicznie, ze względu na stosunek ceny stłuczka szklana – surowce pierwotne [109]. Oszczędność dotyczy nie tylko energii, lecz także surowców pierwotnych, gdyż zawrócenie do ponownego wykorzystania Mg stłuczki szklanej, z szkła sodowo-wapiennego, równe jest około 800 kg piasku, 250 kg sody, 430 kg wapnia oraz 287,5 kg chlorku sodu (z uwzględnieniem konieczności zużycia surowców do wyprodukowania Na_2O niezbędnego do procesu) [110].

W zależności od docelowego miejsca powtórnego zagospodarowania, odpady szklane poddaje się odpowiedniej obróbce. Najpowszechniejszą formą odzysku szkła jest jego recykling poprzez ponowne przetopienie w hutach. W tym celu odpad szklany poddaje się frakcjonowaniu, następnie rozdrobieniu oraz pozbawia się go zanieczyszczeń, ponownie tłuczony jest do pożądanej wielkości i ostatecznie odsiewa się pozostałą część zanieczyszczeń, w rezultacie czego otrzymuje się stłuczkę szklaną [104, 110, 111]. Rozporządzenie Komisji UE NR 1179/2012 z dnia 10 grudnia 2012 r. „ustanawiające kryteria określające, kiedy stłuczka szklana przestaje być odpadem na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE”, jak wskazuje jego nazwa, reguluje kwestie związane z dalszą możliwością jej wtórnego zagospodarowania w zakładach produkcji szkła, a więc w zamkniętym systemie recyklingu [112]. Nie jest to jedyna specyfikacja dotycząca stłuczki szklanej, poszczególne branże definiują własne, dodatkowe kryteria, np. odnośnie barwy, jak w przypadku ograniczeń wskazywanych przez Clean Washington Center [113]. Wyróżnić można trzy źródła stłuczki szklanej. Pierwszym z nich jest stłuczka własna, powstająca w obrębie zakładów produkujących szkło (nie jest traktowana jako odpad). Drugim z nich jest źródło przedkonsumenckie, odpady generowane są

w placówkach zajmujących się fabrykacją gotowych wyrobów z półproduktów dostarczonych z hut. Ostatnim źródłem stłuczki szklanej są odpady pokonsumenckie, produkty, które zakończyły swój cykl życia [114–116]. Zanieczyszczone są one różnego rodzaju metalami, niemetalicznymi substancjami nieorganicznymi (ceramika, porcelana, kamienie, pyroceramika), substancjami organicznymi (pozostałości po żywności, tworzywa sztuczne, drewno, tekstylia) oraz niebezpiecznymi środowiskowo (medykamenty). Najbardziej problematycznymi są zanieczyszczenia ceramiczne, ponieważ cechuje je wyższa temperatura topnienia od materiałów szklanych, przez co mogą tworzyć nieakceptowalne defekty w produkcji [116].

W katalogu opadów, publikowanego przez Ministra Klimatu [117], odpady szklane zostały wyróżnione w grupach: 10 11 (odpady z hutnictwa szkła), 15 01 (odpady opakowaniowe [włącznie z selektywnie gromadzonymi komunalnymi odpadami opakowaniowymi]), 16 01 (zużyte lub nienadające się do użytkowania pojazdy [włączając maszyny pozadrogowe], odpady z demontażu, przeglądu i konserwacji pojazdów [z wyłączeniem grup 13 i 14 oraz podgrup 16 06 i 16 08]), 17 02 (odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej. Odpady drewna, szkła i tworzyw sztucznych), 19 12 (Odpady z mechanicznej obróbki odpadów [np. obróbki ręcznej, sortowania, zgniatania, granulowania] nieujęte w innych grupach), 20 01 (Odpady komunalne segregowane i gromadzone selektywnie [z wyłączeniem 15 01]).

Recykling szkła bez wątplenia rozpoczął się w chwili odkrycia tego materiału, jednakże globalnie skala tej działalności znacząco uległa zmianie dopiero w latach 70, XX wieku, będąc konsekwencją wprowadzonych wówczas zmian w prawie. Od tego czasu, na terenie Unii Europejskiej, recyklingu odpadów szklanych wzrasta [95, 116]. W ostatnich 20 latach odnotowano rosnący trend produkcji wyrobów szklanych na terenie państw członkowskich, gdzie w okresie tym, rocznie produkowano od 30 do 37 milionów ton różnego typu produktów szklanych. W roku 2021 największy udział produkcji dotyczył szkieł zaliczanych do kategorii opakowań oraz szkła płaskiego „flat” (szkło lane – float oraz walcowane – „rolled”), odpowiednio 23,46 miliona ton i 11,7 milion ton. W owym roku, na rynek Europejski podaży jedynie tych dwóch grup towarowy wynosiła łącznie 34,7 milion ton [116, 118], w ujęciu procentowym, w 2007 roku, grupy te stanowiły 76% całkowitej produkcji [116]. Globalny rynek branży wytwórczej szkła w roku 2023 osiągnął wartość 175,36 miliarda dolarów, co stanowi wzrost o 6,3% względem roku poprzedniego. W najbliższych latach przewiduje się kontynuację tego trendu, m.in. za sprawą zwiększonego zapotrzebowania na urządzenia elektroniczne, np. bum budowlany w Indiach [102], trend budowy obiektów o dużym stopniu przeszklenia, wzrost zapotrzebowania

na okna trzyszybowe [119], a także potencjalnego wzrostu popytu na opakowania szklane, co jest podyktowane przyjętymi w wielu krajach rozwiązaniami prawnymi, które ograniczają możliwość korzystania z tworzyw sztucznych [118]. Zatem, spodziewać należy się, że w najbliższych latach ilość odzyskiwanych odpadów szklanych będzie się nadal zwiększała. Nie bez znaczenia jest także Unijne prawodawstwo. Komisja Europejska założyła m.in., że do roku 2030 kraje członkowskie będą musiały odzyskiwać opakowania szklane w co najmniej 75% wagowo [120], np. poprzez selektywną zbiórkę odpadów komunalnych, która obecnie jest realizowana zgodnie z rozporządzeniem Rady Ministrów [121].

Szacuje się, że na terenie UE przedkonsumenckie odpady szklane różnych branż stanowią około 25%, pozostała część, tj. około 75% stanowią odpady pokonsumenckie [116], gdzie, np. w przypadku branży wytwarzającej szkło płaskie średnio około 26% surowca do produkcji stanowi stłuczka szklana, z czego największą część to źródło wewnętrzne, od 75 do 80%, natomiast odpady pokonsumenckie stanowią zaledwie do 5%. Większość tego typu odzyskiwanych odpadów trafia do innych branż. Nie bez znaczenia jest także brak odpowiedniej infrastruktury i ram prawnych, w konsekwencji surowiec pozyskany z rozbiórki najczęściej kierowany jest na składowiska. Szacuje się, że rocznie na terenie UE powstaje około 5 milionów ton odpadów ze szkła typu flat, gdzie 1,5 miliona ton to odpady pokonsumenckie (renowacja – 83% oraz rozbiórka – 17%) [114, 115, 119, 122]. W 2021 roku na mieszkańca Polski przypadało 21 kg zebranych różnego rodzaju odpadów szklanych, co stanowi wzrost o około 9,5% względem roku poprzedniego. W roku 2019 poziom odzysku i recyklingu szklanych odpadów opakowaniowych wynosił odpowiednio 63% i 58%. Należy mieć na uwadze to, że wartości te dotyczą jedynie selektywnie zebranych odpadów, gdzie odpady komunalne w 2021 roku stanowiły tylko ok. 11% całości wytworzonych odpadów [123], jednakże strumień ten jest najbardziej złożonym [124]. W roku 2020 w państwach europejskich zebrano 13,8 miliona ton pokonsumenckich odpadów szklanych zaliczanych do branży opakowaniowej, stanowi to odzysk na poziomie 79%. Większość wykorzystana została jako wsad do produkcji nowych butelek oraz słoików [125], stanowiąc około 85% wsadu w niektórych państwach europejskich [110]. Odzyskane odpady szklane nie zawsze są atrakcyjne do produkcji tożsamyh lub innych produktów, m.in. producenci opakowań obawiają się, że dodatek stłuczki szklanej może mieć negatywny wpływ na smak przechowywanej zawartości [86], lecz w tym przypadku wykorzystanie odzyskanego szkła jest możliwe, nawet jeżeli źródło odpadu stanowi innego rodzaju produkt. Istotnym jest, aby surowcem tym było szkło sodowo-wapniowe oraz zbieżne barwą [95], czasami zdarza się, że ze względu na trudności w odróżnieniu typów szkła, do

stłuczki trafia szkło ołowiowe (zastawa stołowa) lub borokrzemianowe (żarówki, świetlówki). Z kolei do wytwarzania szkła płaskiego ponownie można wykorzystać tylko taki sam produkt, tj. szkło flat [116], ponieważ jakiegokolwiek zanieczyszczenia oraz odchyłki składu chemicznego od przyjętej receptury wpływają na pożądaną transparentność finalnego wyrobu [86, 119] – w przypadku stłuczki szklanej pochodzącej z renowacji/demontażu/rozbiórki konstrukcji zawierających szkło płaskie koniecznym jest dodatkowy nakład, mający na celu prewencję przed zmieszaniem z innymi materiałami budowlanymi na tym etapie [95], gdyż zaledwie 5g CSP (ceramika – kamienie – porcelana), na jedną tonę pozyskanego do odzysku odpadu, uniemożliwi zawrótanie go do ponownego użycia [115]. Stąd też, chcąc sprostać problemowi zajmowania cennej przestrzeni oraz zagrożeniu środowiskowemu, które wynika z konieczności składowania nieodzyskanych oraz niepoddanych recyklingowi odpadów szklanych na składowiskach śmieci, które to degradacji ulegną dopiero po około milionie lat [83, 126], a także aby realizować przyjęty przez UE model gospodarki o obiegu zamkniętym, dla generowanych odpadów szklanych nieakceptowanych przez branżę produkującą opakowania oraz szkło płaskie należy szukać alternatywnego zastosowania, w tym przypadku, w otwartym systemie recyklingu.

Powtórne wykorzystanie odpadów szklanych w otwartym systemie recyklingu może być realizowane poprzez ich ponowne przetopienie lub bez jego udziału. Wyróżnić można następujące alternatywne miejsca zastosowania niniejszego surowca: w postaci dodatku do betonu, w formie kruszywa lub częściowego zamiennika cementu [126], jako podbudowa dróg lub dodatek do wytwarzania jezdni [83, 95], ultralekkie włókna wzmacniające beton [83], składnik materiałów ceramicznych (dodatek do ceramiki sanitarnej, porcelany, modyfikator w procesie spiekania materiałów o wyższej temperaturze topnienia), ścierniwo [86, 95, 127], do produkcji materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej [127] złoża filtracyjne do wody lub surowiec do syntezy zeolitów oraz innych krzemianów, do produkcji włókna szklanego, mikrosfer [95], szkieł lanych lub spienionych [86, 95], a także spienionych kruszyw do betonu [83]. Przykładowo, w Szwajcarii około 9% odzyskanej stłuczki szklanej z szkła opakowaniowego przeznaczane jest do produkcji szkieł spienionych, 25% wykorzystywane jest w recyklingu zamkniętym, natomiast pozostałe 66% wysyłane jest za granicę. Do produkcji szkieł spienionych wykorzystują zmieszane szkło oraz stłuczkę o zielonym zabarwieniu. Takie zagospodarowanie odpadów wynika z faktu, że w kraju tym producenci korzystający z surowców wtórnych otrzymują rekompensatę, w ramach programu Advanced Disposal Fee [128].

4. Materiały porowate

4.1. Ogólna charakterystyka, podział, struktura i własności materiałów porowatych

Materiały porowate lub ogólniej ciała porowate cechują się występowaniem licznych dużych luk w swoim wnętrzu. Luki te określa się porami, natomiast ciało stałe, będące matrycą owych porów, nazywa się nośnikiem lub szkieletem. Pory mogą być wypełnione cieczami lub gazami, które różnią się własności chemicznymi w stosunku do ciała, które wypełniają. Pory w materiale powinny być rozłożone równomiernie. Ich rozmiar powinien być większy od odległości molekularnych, lecz mniejszy od przestrzeni określanych mianem kawerna, czyli dużej, pustej przestrzeni w materiale skalnym [129]. Nie istnieje jeden sformalizowany podział materiałów porowatych. Może być to wynikiem ich złożoności strukturalnej, nieregularności ich kształtu oraz faktu, że do opisu wielkości porów można posługiwać się skalą w zakresie kilku rzędów wielkości. Jednakże, wyróżnić można podział materiałów porowatych ze względu na ich zdolności adsorpcyjne, gdzie dzieli się je ze względu na wielkość porów. Zgodnie z podziałem ustalonym przez IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) wyróżnia się trzy klasy wielkości porów [130]:

- szerokość do 2 nm – mikropory,
- szerokość od 2 do 50 nm – mezopory,
- szerokość powyżej 50 nm – makropory.

W ciałach tych pory mogą występować jako wyizolowane przestrzenie, nie łączące się między sobą oraz przeciwnie. W pierwszym przypadku przestrzenie te nazywane są porami zamkniętymi, natomiast w drugim otwartymi, gdzie dzieli się je na przelotowe oraz nieprzelotowe. Przepływ gazów oraz cieczy możliwy jest tylko przez pory otwarte [129]. Ponadto wyróżnić można podział ze względu na ich pochodzenie: naturalne oraz syntetyczne. Materiały porowate naturalne to m.in.: drewno, gleba, złoża węglowe, tkanki kostne, skały, tkanki roślin, mięśnie, rafa koralowa natomiast syntetyczne mogą być wykonane z takich materiałów jak: polimery, metale, ceramika i są to m.in.: szkła spienione, pianki polimerowe, papier, włókniny, membrany, beton, pumeks, gazary, kserożele oraz areożele [131–135]. Naturalne materiały porowate cechują się przeważnie anizotropią własności, natomiast syntetyczne przeważnie cechują się izotropowością [133]. Wyróżnić można także materiały porowate takie jak piany, czyli materiały wysokoporowate [133] o porowatości przekraczającej około 70% [77] oraz materiały komórkowe, czyli takie,

których struktura wewnętrzna jest powtarzalna i opisana może być za pomocą plastra miodu (dwuwymiarowo – komórki ułożone równolegle w jednym kierunku, anizotropowość) i określonych brył wielościennych (trójwymiarowo – komórki łączące się ze sobą poprzez dzielone wspólnie ściany/podpory w każdym kierunku, izotropowość), np., czworościan, graniastosłup prostokątny, czternastościan [134]. W literaturze zauważyć można brak pojęć nazywających materiały cechujące się mniejszą porowatością oraz brakiem typowej budowy komórkowej, wiele z nich pomimo widocznej bezpostaciowości wewnętrznej przypisywana jest do grupy materiałów komórkowych [136]. Lecz wyróżnić można trzy modele ciała porowatego, które charakteryzują ich geometrię wewnętrzną. Pierwszy z nich, model sferoidalny, dotyczy ciał zbudowanych z monodispersyjnych ziaren o kształcie kuli, najczęściej struktury te są izotropowe. Drugi, dotyczy ciał, których pory cechują się kształtem cylindrycznych kanałków o zróżnicowanej orientacji, a także ciał o strukturze anizotropowej. Materiały te opisuje model kapilarny. Ostatni, model ciała z podwójną porowatością, dotyczy ciał, które posiadają pory o dwóch różniących się rozmiarach. Ciała te nazywane są także szczelino-porowatymi, gdzie małe pory odpowiadają za porowatość, a duże za przepuszczalność [129].

Struktura porowata, charakteryzująca się rodzajem, rozmiarem i rozmieszczeniem porów, determinuje w znacznym stopniu własności materiału. Obecność porów otwartych i zamkniętych, a także ich kształt (od wąskich szczelin do sferoidalnych pęcherzy) wpływają na zdolności sorpcyjne, mechaniczne, cieplne i elektryczne materiału [132]. Nie inaczej jest z własnościami komórkowych materiałów porowatych, np. moduł Younga oraz wytrzymałość na ściskanie są istotnie związane z ich gęstością pozorną, a także wrażliwe są na relacje przestrzenne (wzajemne połączenia między porami), morfologię, topologię (rozmiar i kształt) tworzących go komórek oraz materiał z jakiego są utworzone [137, 138]. Strukturę ciała porowatego można opisać za pomocą takich parametrów jak [129]:

- porowatość,
- powierzchnia właściwa, parametr ten głównie dotyczy mikroporów oraz mezoporów, gdyż to one odpowiadają za zdolność adsorpcyjną materiałów, gdzie powierzchnia właściwa wyraża ich potencjał w tym zakresie,
- przepuszczalność,
- krętość porów.

Porowatość to wielkość bezwymiarowa, niezależna od wielkości porów, lecz ich ułożenia, która wyraża stosunek objętości wolnych przestrzeni (porów) w materiale porowatym do jego całkowitej objętości, określana jako porowatość całkowita. Do pełnego opisu materiałów porowatych, uwzględniającego budowę porów, czyli ich otwartość lub jej brak, wyróżnia się porowatość efektywną – objętość porów otwartych względem objętości całkowitej ciała oraz porowatość zamkniętą – objętość porów zamkniętych względem objętości całkowitej ciała [129].

Powierzchnia właściwa definiowana jest jako wielkość określająca, jak duża powierzchnia wewnętrzna przypada na jednostkę materiału porowatego. Wyróżnia się dwie główne definicje tej wielkości [129]:

- powierzchnia właściwa odniesiona do objętości, informuje ile metrów kwadratowych powierzchni wewnętrznej przypada na każdy metr sześcienny materiału. Ta definicja jest najczęściej stosowana, ponieważ pozwala porównywać różne materiały, niezależnie od ich gęstości. Jednostką jest m^2/m^3 , co można skrócić do m^{-1} ,
- powierzchnia właściwa odniesiona do masy, w tym przypadku informuje, ile metrów kwadratowych powierzchni wewnętrznej przypada na każdy kilogram materiału. Tę definicję stosuje się tylko, gdy porównuje się materiały o takiej samej gęstości. Jednostką jest m^2/kg .

Przepuszczalność to własności materiałów porowatych, która określa, w jakim stopniu pory otwarte umożliwiają przepływ cieczy lub gazów przez ich wnętrze pod wpływem różnicy ciśnień. W układzie SI, jednostką przepuszczalności jest 1 m^2 [129].

Krętość jest bezwymiarową wielkością geometryczną charakteryzującą ośrodki porowate. Opisuje ona stosunek średniej długości rzeczywistej ścieżki cząsteczki płynu do długości najkrótszej linii prostej łączącej początkowy i końcowy punkt tej ścieżki [129].

Materiały porowate cechują się przeważnie małą wytrzymałością mechaniczną, dlatego ich zastosowanie na elementy przenoszące obciążenia jest ograniczone, lecz stosuje się je jako [72, 77, 138, 139]:

- filtry, np. gazów spalinowych w samochodach,
- izolację cieplną,
- powłoki ciepłochronne,
- izolacja dźwiękowa,
- w medycynie, jako implanty,

- w metalurgii, do usuwania zanieczyszczeń z metali,
- w przemyśle petrochemicznym, jako nośniki katalizatorów,
- piany polimerowe jako rusztowania do produkcji pian metalicznych lub ceramicznych,
- jako lekkie elementy konstrukcyjne odporne na zderzenia,
- jako przegrody w ogniwach paliwowych.

4.2. Szkła spienione

4.2.1. Szkła spienione ogólna charakterystyka i podział

Szkła spienione, nazywane także szklami piankowymi, zalicza się do grupy pian o strukturze komórkowej. Zgodnie z definicją podaną w normie PN-EN 13167:2008 [140], jest to „sztywny materiał izolacyjny wytworzony ze spienionego szkła o zamkniętej strukturze komórkowej”. Podstawowym surowcem do wytwarzania szkła spienionego jest stłuczka szklana oraz dodatek generujący gaz, czyli porofofor lub środek spieniający. Zawartość zanieczyszczeń w stłuczce nie powinna przekraczać 100g CSP na tonę surowca [115]. Szkła spienione podzielić można ze względu na:

- rodzaj materiałów, z których zostały wytworzone:
 - ze szkieł krzemionkowych,
 - szkieł krzemionkowych z dodatkami innych ciał stałych lub,
 - z innych surowców niż wytapiane przemysłowo szkła krzemionkowe,
- rodzaj środka porotwórczego/spieniającego,
- rodzaj porowatości: otwarta lub zamknięta,
- sposób wytwarzania.

Szkła spienione wytworzone na bazie szkła krzemionkowego

W grupie tej, w większości, wyróżnić można publikacje dotyczące prób powtórnego wykorzystania odpadów szklanych do produkcji szkieł spienionych, gdzie bazowano na następujących szklach: szkło szybowe typu float [141–146], szkło opakowaniowe/butelkowe [147–158], szkło z lamp katodowych CRT [159–173], szkło żarówkowe [174], mikrosfer szklanych [175], szkło z lamp fluorescencyjnych [176], szkło z wyświetlaczy LCD [174, 177], wyróżnić można próby wyprodukowania szkieł spienionych z szkła przeznaczonego do wytwarzania pyroceramiki [178], z specjalnie przygotowanych zestawów szklarskich

(wytapianie szkła) [178, 179] oraz innych rodzajów szkła [180–186]. Problematykę wytwarzania stłuczki szklanej (wytapiania) w skali przemysłowej, dla celów produkcji szkieł spienionych o wysokiej jakości, przedstawiono w pracy [294]. W większości publikacjach z tego obszaru, autorzy koncentrowali się na analizie pojedynczych rodzajów szkieł, jednak w nielicznych pracach postanowiono przebadać kilka rodzajów oraz ich mieszanin jednocześnie [187–191].

Szklą spienione wytworzone na bazie szkła krzemionkowego z dodatkami innych ciał stałych

Wyodrębnić można także podział szkieł spienionych, gdzie poza głównym składnikiem – szkłem, do mieszanek wprowadza się dodatkowy materiał przeznaczony na szkielet piany, np. popioły, odpady z procesów metalurgicznych. W publikacjach zaliczonych do grupy drugiej, podjęto próby analizy możliwości wytworzenia szkieł spienionych z różnymi dodatkami, w przeważającej większości o strukturze krystalicznej. Skoncentrowano się na możliwości wykorzystania surowców pierwotnych, lecz w przeważającej większości wtórnych, takich jak: uboczne produkty spalania [192–200] (najczęściej dodawanym jest popiół lotny pochodzący ze spalania węgla [192–199], wyróżnić można także publikację, w której jako dodatek do szkieł spienionych wykorzystano popiół denny ze spalania węgla [200]), gdzie jest to grupa dodatków o jednym z największych zainteresowań; odpady przerobcze z pozyskiwania tytanu (dodatek do szkła z recyklingu, m.in. butelek) [201–204], odpady przerobcze z pozyskiwania żelaza (dodatek do szkła sodowo-wapniowego) [205] (dodatek do mikrosfer szklanych z recyklingu) [206], odpady przerobcze z pozyskiwania aluminium (dodatek do szkła CRT oraz butelkowego) [207], odpady przerobcze z pozyskiwania niklu (dodatek do szkła laboratoryjnego) [208], odpady przerobcze z pozyskiwania germanu (dodatek do szkła CRT) [209], żużel bazaltowy (dodatek do szkła sodowo-wapniowego) [210], żużel żelazochromowy (dodatek do szkła sodowo-wapniowego) [211], żużel metalurgiczny wraz kaolinem (dodatek do szkła z recyklingu komunalnego) [212], odpady azbestowe (dodatek do szkła z recyklingu budowlanego) [213], tlenek tytanu (dodatek do szkła float) [214] (dodatek do mikrosfer szklanych z recyklingu) [206], wełna mineralna (dodatek do szkła z recyklingu odpadów komunalnych/odpadów budowlanych) [215, 216], kaolin (dodatek do szkła float) [217], zużyte baterie alkaliczne (dodatek do szkła float) [218]. Ciekawym dodatkiem do szkieł spienionych może być także haloizyt, ze względu na posiadane własności adsorpcyjne oraz m. in. jako alternatywa wobec wymienionego powyżej kaolinu [219].

Szklą spienione wytworzone na bazie innych surowców niż wytapiane przemysłowo szkła krzemionkowe

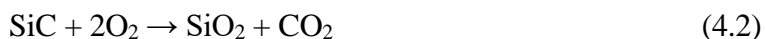
W grupie trzeciej, podobnie jak w grupie drugiej, skoncentrowano się na ponownym wykorzystaniu surowców wtórnych, które stanowiły odpady przemysłowe, m.in. uboczne produkty spalania [220–236] (w tym mieszaniny popiołów lotnych i dennych [220] oraz mieszanin z udziałem innych surowców [222–228, 236]), odpady przerobcze z wytapiania metali, a więc różnego rodzaju szlaki z procesów metalurgicznych [237], odpady z płytek porcelanowych [238], a także łączono różnego rodzaju odpady [239–244] lub surowce pierwotne [242, 245–247]. W większości z tych publikacji wytwarzanie szkieł spienionych realizowano za pomocą dodatków takich jak topniki oraz stabilizatory spieniania, które umożliwiły obniżenie temperatury procesu. Podjęto również próby wytopu szkieł z surowców wtórnych, które następnie wykorzystano do wytworzenia pian szklanych [221].

Środki porotwórcze stosowane przy produkcji szkieł spienionych

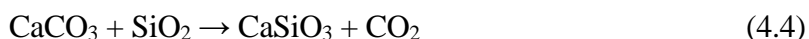
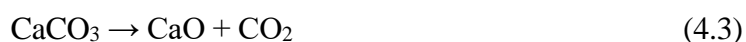
Wyróżnić można dwa rodzaje środków porotwórczych. Te, które do uwolnienia gazów potrzebują dodatkowych substancji (grupa pierwsza – porofory typu redoks), potocznie nazywane „czarnymi” szklami spienionymi oraz te, które tego nie wymagają (grupa druga – porofory typu zubożnianego), potocznie zwane „białymi” szklami spienionymi [184, 248].

W przypadku takich poroforów jak węgiel (np. sadza, antracyt, grafit, koks), węgiel krzemowy lub substancje organiczne (skrobia, glicerol), stanowiących pierwszą grupę poroforów, zastosowane szkło powinno zawierać w swoim składzie wysoki udział substancji utleniających, np. SO₃, O₂. Są one niezbędne do zajścia reakcji w wyniku, której uwalniany jest np. dwutlenek węgla, a więc redukcji substancji, np. zgodnie z równaniem (4.1) [235, 249] i (4.2) [250] (powyżej temperatury 740°C następuje reakcja węgla z siarką, w wyniku czego uwalniany jest gaz) [184, 235, 248, 251]. Ilość tlenu siarki w szklach pozyskiwanych z recyklingu przeważnie jest znikoma, a wynika to z kwestii jakościowych, gdyż za duża jego ilość w zestawie szklarskim nie jest korzystna. Dlatego szkła przeznaczone do produkcji szkieł spienionych z wykorzystaniem poroforów wymagających obecności SO₃, należy przetapiać w temperaturze 1500°C oraz w atmosferze utleniającej, wpływa to korzystnie na rozpuszczalność siarki w stopie lub domieszkować substancjami bogatymi w SO₃ lub innymi substancjami, za pomocą których zaistnieć może reakcja redukcji [235, 249].





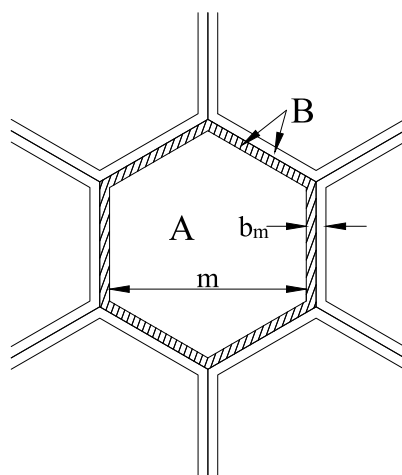
Środkami powodującymi przyrost objętości mieszanin szklanych mogą być także węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, tlenki boru oraz fosforu (druga grupa poroforów), np. sól kwasu węglowego i wapnia CaCO_3 w wyniku dysocjacji chemicznej, wywołanej podwyższoną temperaturą oraz odpowiednim ciśnieniem parcjalnym CO_2 , rozpada się tworząc tlenek wapnia oraz dwutlenek węgla (4.3), natomiast w sąsiedztwie tlenku krzemu, tlenek wapnia łączy się z nim tworząc krzemian wapnia (4.4), w wyniku reakcji zobojętniania, ponieważ składniki szkła takie jak SiO_2 lub B_2O_3 , P_2O_5 zaliczane są do składników kwaśnych, przez co łączą się z zasadowymi składnikami węglanów metali ziem alkalicznych, a zatem porofory te istotnie wpływać mogą na więźbę szklaną, ponieważ rozpuszczają się w niej, powodując zamianę jej lepkości, np. poprzez rozrywanie mostków tlenowych $[\text{SiO}_4]$, w przeciwieństwie do poroforów grupy pierwszej, które pod tym względem są inertne [184, 235, 250, 252]. Przeważnie, tego typu porofory nie są już stosowane w skali przemysłowej, ponieważ pory cechują się nierównością geometryczną [184].



4.2.1. Struktura i własności szkieletów spienionych

Szkła piankowe są materiałami komórkowymi, wielofazowymi, które na poziomie przestrzeni atomowej cechować się mogą strukturą amorficzną lub częściowo-krystaliczną, w zależności od materiału z którego zostały wytworzone, a także wykazują się niejednorodnością przestrzenną na poziomie mikro- i mezostrukturalnym [135]. Niejednorodność ta polega na ukształtowaniu w jednolitym materiale porów, przestrzeni, w których znajduje się druga faza, w postaci gazu. Ich objętość może sięgać 95% materiału, w przeciwieństwie do materiałów komórkowych o sferycznej strukturze porów, gdzie teoretyczna objętość porów, bez połączeń kanalikami kapilarnymi, może wynosić maksymalnie 67,8%, zgodnie z modelem Fiodorowa. Pory, w materiałach piankowych, nie są jednolite/równoosiowe pod względem morfologicznym, a ich budowa może być zamknięta lub otwarta, czyli taka, która umożliwia wymianę gazową z atmosferą. Zmienność kształtu porów jest rezultatem budowy szkieletowej pian, powstającej w czasie procesu kształtowania/wytwarzania tych materiałów i można je opisać pod względem jakościowym oraz ilościowym, analizując geometrię oraz ich wielkość. Budowa szkieletowa wynika z licznie występujących obok siebie porów, które schodzą się ze sobą lub nie, ciśnienia

gazu wewnątrz ich oraz faktu, że są od siebie oddzielone ściankami o różnej grubości. Poprzez wzajemne oddziaływanie owych porów, w całej objętości materiału, mogą się one formować w wielościanny (w rzeczywistości są zdeformowanymi sferami, w nie wpisany), stąd też wynika wysoki procent objętości porów w materiale. Na rysunku 12 przedstawiono ideowy model ilustrujący przekrój poprzeczny pojedynczego pora piany, o zamkniętych porach oraz porowatości V_p wynoszącej około 90%. Model ten składa się z kuboektaedrow, w których wyróżnić można ścianki – faza stała B oraz por – faza gazowa A [72, 77].



Rys. 12. Ideowy model przekroju teoretycznego materiału piankowego. A – por faza gazowa; B – ścianka faza stała; m – charakterystyczny wymiar poru; b_m – grubość ścianki [77].

W tabeli 5 przedstawiono przykładowe własności fizyczne oraz cieplne szkieł spienionych wytworzonych ze szkła sodowo-wapiennego. Materiały te, ze względu na dużą porowatość, cechują się małą gęstością pozorną ($0,09 - 0,4$ [g/cm^3]), w stosunku do gęstości właściwej surowców. Własność ta przekłada się na małą wartość współczynnika przewodzenia ciepła ($0,04 - 0,05$ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]), lecz mała gęstość pozorna negatywnie przekłada się na własności wytrzymałościowe ($1 - 2$ MPa), gdyż wytrzymałość na ściskanie szkła sodowo-wapniowego sięga 1000 MPa, jednak zauważyć można, że wraz ze zmniejszającą się wielkością porów, wzrasta ich wytrzymałość – jest ona odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego średnicy. Niewątpliwie ich zaletą jest ich lekkość, niepalność, odporność chemiczna oraz na warunki atmosferyczne, w tym mrozoodporność [127, 184], cechują się bardzo małą absorpcją wody, a także przepuszczalnością par [251]. W porównaniu do innych materiałów izolacyjnych cechują się lepszą stabilnością parametrów w czasie [253].

Tabela 5. Własności szkieł spienionych wytworzonych na bazie szkła sodowo-wapniowego [76, 85, 129, 184, 254].

Gęstość pozorna [g/cm^3]	0,09 – 0,4
Porowatość [%]	~95
Współczynnik przewodności cieplnej [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	0,04 – 0,05
Pojemność cieplna C_p , w 25°C [$\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$]	0,82
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [K^{-1}]	$9\cdot 10^{-6}$
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	1 – 2
Nasiąkliwość [%]	~1 – 70
Dźwiękochłonność [dB]	35
Mrozoodporność [liczba cykli]	5 – 50
Paroszczelność	Brak przepuszczalności gazów
Palność	Materiał niepalny – klasa A1

W przytoczonej poniżej literaturze przedstawiono oraz scharakteryzowano możliwość zastosowania popiołów jako dodatków celowych do mieszanki szklanej celem wytworzenia szkieł spienionych. W publikacji [193] zrealizowano badania mające na celu określenie możliwości wytwarzania szkieł piankowych z szkła okiennego, zawierających popiół lotny z węgla kamiennego oraz porofory w postaci węglanu wapnia i węglanu wapniowo-magnezowego. Zastosowany popiół cechował się stratami prażenia na poziomie 15,8%. Udział masowy popiołu w próbkach wynosił od 10 do 50%, a ilość poroforu zawierała się w zakresie od 1 do 5% masy. Próbki były spiekane w temperaturze od 750 do 950°C przez 30 minut. Na podstawie badań ustalono, że graniczna wartość udziału masowego popiołu w mieszance wynosi 20%. Szkła spienione cechowały się gęstością w zakresie 0,36-0,41 g/cm^3 , a ich wytrzymałość na ściskanie mieściła się między 2,4, a 2,8 MPa. Autorzy w pracy [199] wykorzystali popiół lotny, pochodzący ze spalania węgla, w ilości od 10 do 50 % jako dodatek do szkieł piankowych, gdzie zawartość strat prażenia wynosiła 15,8%. Materiały te obrabiano w temperaturze od 800 do 950°C przez 20 minut. Zaobserwowano, że przygotowane zestawy nie spieniły się w temperaturze 800°C, pożądany efekt uzyskano po wygrzewaniu w 900°C. Na tej podstawie ustalono, że najkorzystniejszym jest dodatek 20% popiołu do stłuczki szklanej. Zestaw ten poddano dalszym badaniom, które polegały na wzbogaceniu mieszanek w porofory, kalcyt lub dolomit, w ilości od 1 do 5% masy. Mieszanki te spiekano następnie w temperaturze od 800 do 950°C przez 30 minut, konkludując że optymalnymi są zestawy zawierające 2% masy kalcytu oraz 1% masy dolomitu wygrzewane w temperaturze 850°C, cechujące się wytrzymałością na ściskanie w przedziale 1,4 do 1,6 MPa. W pracy [196] badano popiół z węgla kamiennego (straty prażenia około 4%), boraks (topnik) oraz węglan wapnia (porofor) jako

dodatki do szkła okiennego. Popiół lotny dodany został w ilości od 35 do 55% masy. Obróbkę cieplną wykonano w temperaturze od 600 do 900°C przez 45 minut. Ustalono, że zwiększenie udziału masowego popiołu w mieszance dla próbek spiekanych w temperaturze 800°C przyczyniło się do zmniejszenia porowatości, z około 70 do 65%, jednocześnie poprawiając parametr wytrzymałości na ściskanie, z około 4 do 10,5 MPa oraz zwiększając gęstość z około 0,55 do 0,72 g/cm³. Badania wykazały również, że zmniejszanie średnicy porów korelowało ze wzrostem udziału masowego popiołu względem szkła. Ustalono optymalny udział masowy popiołu w mieszance wynoszący 40% masy. W publikacji [255] do wytworzenia szkieł spienionych wykorzystano szkło ze stłuczki butelkowej. Zastosowanym dodatkiem był popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego (w zakresie 0 – 30% masowych), który cechował się zawartością części palnych na poziomie około 7%. Wypraski z przygotowanych zestawów zostały spiekane w zakresie temperatury 600 – 900°C, natomiast wygrzewano je w zadanej temperaturze przez 30 minut. Ustalono optymalny dodatek masy popiołu do mieszanki substratów na poziomie 10%, dla temperatury spiekania 800°C. Zestaw ten, dla optymalnego wariantu, cechował się gęstością na poziomie 0,3 g/cm³, porowatością wynoszącą 75,5% oraz wytrzymałością na ściskanie 1,65 MPa. Natomiast ujmując całość wykonanych badań, wykazano następujące zakresy zmian gęstości, porowatości oraz wytrzymałości na ściskanie: ~0,25 – ~0,7 g/cm³, ~80% – ~45%, ~1,5 MPa – ~6,5 MPa. Autorzy w pracy [256] poddali analizie możliwość zagospodarowania popiołu pochodzącego ze spalania biomasy (łuski ryżu) przy produkcji szkieł piankowych. Badano próbki zawierające 78% szkła, 16% popiołu oraz 6% węglanu wapnia, które po uformowaniu do postaci sferycznych pastylek spiekano przez 30 minut w temperaturze 850°C. Otrzymany materiał cechował się porowatością w zakresie 87 – 93% i wytrzymałością na ściskanie około 0,5 MPa. Szkło sodowo-wapniowe, popioły denne pochodzące ze spalania węgla kamiennego wraz z boraksem, fosforanem sodu oraz węglanem wapnia zostały poddane analizie doświadczalnej w pracy [200]. Dodatek popiołu stanowił od 40 do 60% masy przygotowanych mieszanin. Każda zawierała natomiast identyczny udział masowy środków pomocniczych oraz porofora. Próbkę obrabiano cieplnie przez 20 minut w temperaturze od 890 do 1010°C, lecz przygotowane wypraski wprowadzono bezpośrednio do rozgrzanego pieca. Wytworzone, w wyniku obrabiania cieplnego wyprasek, szkła spienione cechowały się gęstością w przedziale od 0,6 do 1,6 g/cm³, porowatością w zakresie 36 – 74%. Na podstawie badań wywnioskowano, że wzrost objętości szkieł spienionych związany jest ze zwiększeniem udziału masowego szkła w mieszance. W przeciwieństwie do wyżej wymienionych, w publikacji [195] w celu spienienia przygotowanych mieszanek, zastosowano

węglík krzemu. Skład przygotowanej do badań mieszanki, w ujęciu masowym, był następujący: 84,75% szkła butelkowego, 14,75% popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego oraz z 0,5% węgla krzemu. Przygotowane wypraski spiekano w temperaturze 950°C przez 20 minut. Wytworzone pianki szklane cechowały się gęstością około 0,27 g/cm³, porowatością wynoszącą 81,55% oraz wytrzymałością na ściskanie 0,98 MPa. Węglík krzemu w stężeniu 0,5% masy wykorzystano także w pracy [197], gdzie użyto węgla sodu, jako topnika, analizując jego wpływ na tworzenie się struktury porowatej. Wypraski składające się z popiołu lotnego, pochodzącego ze spalania węgla kamiennego (8,4 – 43,3% masy), szkła okiennego oraz wymienionych wcześniej dodatków, wygrzewano w zakresie wartości temperatury od 700 do 1100°C przez 15 minut. Ustalono, że możliwym jest wytworzenie materiału piankowego, obrabianego w 900°C, którego skład początkowy wynosi 43,3% masowych popiołu lotnego, lecz koniecznym jest zastosowanie 11% masowych węgla sodu. Bez jego dodatku, spienienie mieszanki możliwe jest w temperaturze 1100°C oraz 33,3% udziale masowym popiołu, natomiast zawartość 8,4% masowych popiołu nie powoduje pożądanego efektu. W pracy [235] użyto popiołu lotny ze spalania biomasy oraz szkło wodne (2% masowych) jako materiał pomocniczy. Podjęta próba wytworzenia materiału cechującego się strukturą szkieletową (piana) nie powiodła się, zasugerowano konieczność podniesienia maksymalnej wartości temperatury wygrzewania z 1000 do 1100°C. Pozytywny rezultat przedstawiono natomiast w pracy [234]. Przygotowane mieszaniny, składające się z popiołu dennego ze spalania węgla kamiennego, węgla krzemu, węgla sodu oraz tlenku magnezu, poddano działaniu podwyższonej temperatury przez 60 minut i zakresie 1180 – 1220°C. Na podstawie badań ustalono, że poprawa zdolności do tworzenia się porów może być realizowana poprzez dodatek węgla sodu do mieszanki. Jego dodatek, w ilości 8% masowych, sprawił, że wytworzona w temperaturze 1200°C próbka cechowała się gęstością 0,28 g/cm³. Natomiast, dodatek tlenku magnezu spowodował zwiększenie się zakresu temperatury, w której można obrobić je cieplnie, odnotowany został dalszy spadek gęstości materiału spienionego oraz jednorodności struktury porowatej pod względem wielkości porów.

Na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego ustalono, że za optymalne uznaje się szkła spienione cechujące się gęstością pozorną w przedziale od około 0,2 do 0,4 g/cm³. Sprawia to, że materiały te są lekkie, porowate (80 – 90%), a zarazem wytrzymałe mechanicznie – wartość wytrzymałości na ściskanie zawierają się w przedziale między 1 a 3 MPa. Piany o wartościach gęstości poniżej wskazanego przedziału, przeważnie cechują się korzystniejszym współczynnikiem przewodzenia ciepła, sprawiając, że są bardziej odpowiednie dla zastosowań,

gdzie niska jego wartość jest istotna, a wytrzymałość mechaniczna jest drugorzędna, niemniej jednak, należy zaznaczyć, że pomimo niewielkiej wartości gęstości, wytrzymałość ta jest wyższa względem konkurencyjnych materiałów izolacyjnych, np. szkło spienione wytworzone z perlitu o gęstości $0,095 \text{ g/cm}^3$ i wytrzymałości na ściskanie $0,27 \text{ MPa}$ [245], gdzie wartość ta dla powszechnie używanych produktów izolacyjnych o niskiej gęstości pozornej, takich jak wełna mineralna [257], wynosi zaledwie $0,07 \text{ MPa}$.

4.2.2. Zależności struktury i własności od czynników surowcowych i technologicznych

Kształtowanie się porów piany szklanej, a zarazem struktury i jej trwałość w warunkach wysokiej temperatury, zależne jest od dominującego materiału w zestawie wytwórczym, domieszek, ilości i rodzaju porofora, szybkości przyrostu temperatury, temperatury maksymalnej, czasu wygrzewania (czynniki wpływające m.in. na ilość powstającego gazu) oraz rozkładu wielkości cząstek surowców użytych do produkcji szkła spienionego (zarówno szkła jak i pozostałych substancji). Nie bez znaczenia jest także parametr szybkości chłodzenia, który ma wpływ na strukturę i własności produktu [235, 258].

Szkła spienione wytworzone przy użyciu poroforów wymagających obecności substancji utleniających, a więc takich, które w wyniku dostarczenia odpowiedniej ilości energii cieplnej uwalniają gazy, takie jak tlen lub trójtlenek siarki, cechują się przeważającą porowatością zamkniętą (gaz w przypadku tych substancji uwalniany jest przeważnie dopiero po spieczeniu się cząstek szkła, czyli na etapie najbardziej korzystnym z punktu widzenia procesu wytwarzania [184]) [248]. Dlatego, dla szkieł spienionych cechujących się porowatością zamkniętą szczególnie istotnym będzie rodzaj użytego porofora, gdyż m.in. od niego zależał będzie współczynnik przewodności cieplnej materiału, ponieważ gazy różnią się między sobą przewodnością cieplną, np. uformowanie porów za pomocą SO_2 przełoży się na niższy współczynnik przewodności cieplnej produktu, w porównaniu do formowania za pomocą CO_2 [251]. Środki spieniające, które nie wymagają powyżej wspomnianych substancji, cechują się dużą intensywnością uwalniania gazu. Powoduje to, że ścianki między porami, nazywane także lamelami, w porównaniu do poroforów grupy pierwszej są bardziej narażone na ich przerywanie, w rezultacie czego w strukturze tworzy się labiryntowy system porów otwartych [248], w skutek czego produkt może cechować się nasiąkliwością na poziomie 70% objętościowo, co może być niekorzystne w przypadku niektórych zastosowań [184]. Jednak, determinującym czynnikiem mającym wpływ na charakter porowatości, dla obu rodzajów rozpatrywanych środków, pozostają

warunki czasowo-ciepłne, w tym ilość powstającego gazu. Wyrzewanie powstającej piany umożliwia jej rozrost, na skutek całkowitej dysocjacji cieplnej porofora. W rezultacie tego porowatość produktu wzrasta oraz maleje jego gęstość pozorna. Nadmierna ilość środka porotwórczego lub/i zbyt duża szybkość nagrzewania może przyczynić się do powstawania wewnątrz produktu porów o wymiarach znacząco odbiegających od średniej. Dalsze zwiększanie ilości środka porotwórczego oraz podwyższanie temperatury spiekania i zwiększenie czasu wygrzewania prowadzi do zapadania się większych porów, w rezultacie czego zwiększać będzie się gęstość pozorna oraz zmniejszać porowatość wytworzonego materiału [258, 259].

Kolejnym czynnikiem wpływającym na strukturę porowatą (rozmiar porów oraz ich dystrybucję) jest wielkość cząstek materiałów użytych do wytworzenia pian szklanych. Parametry te są ze sobą pozytywnie skorelowane, należy także spodziewać się, że im bardziej cząstki surowca są mniejsze, tym rozkład wielkości porów powinien być bardziej jednorodny [258, 259].

Poprzez analogię do pumeksów, wytworzonych z żużli hutniczych, na kształtowanie się porów wpływ ma także obecność fazy krystalicznej w mieszaninie. Sprawia ona trudności w jej wytworzeniu, ponieważ wpływa na spójność piany, gdyż może powodować otwieranie lub pękanie lameli pomiędzy sąsiednimi porami (powodując dla całej objętości produktu zwiększenie się wartości odchylenia standardowego dla średniej wielkości porów), co wynika z różnicy współczynnika rozszerzalności cieplnej rozważanych ciał stałych. Przez to produkt finalny może cechować się małą porowatością, większą gęstością, gorszym współczynnikiem przewodzenia ciepła oraz łatwością ścierania. Dlatego, gdy czynnik ten jest istotnym, powinno dążyć się do ograniczenia dewitryfikacji więźby szklanej materiału w zakresie temperatury spieniania, minimalizując niezbędny czas do osiągnięcia zamierzonego rezultatu, oziębiać powstałą pianę do osiągnięcia temperatury T_g oraz dobierać skład chemiczny szkła w taki sposób, aby było one odporne na ten proces [127, 178, 258, 260]. Krystalizacja szkła wpływa także na własności cieplne produktu. Niektórzy autorzy sugerują, że większość krzemianowych faz cechują się większą przewodnością cieplną w porównaniu do szklanej matrycy, ponadto ukierunkowanie faz powstałych w rezultacie dewitryfikacji przyczynia się do kierunkowego przepływu ciepła w produkcji, w rezultacie wartość współczynnika przewodności cieplnej powinna wzrastać [170, 172]. Jednakże uwzględniając opór kontaktowy na granicy struktur, amorficznej i periodycznej w dalekim zakresie, wartość owego współczynnika nie powinna ulec zmianie lub przeciwnie – zmniejszyć się [170, 258]. Obecność fazy krystalicznej wpływa także na wartość lepkości pozornej szkła, co przekłada się na proces spieniania materiału [178, 261].

W odpowiednio wysokiej temperaturze, długim czasie wygrzewania, a także przy niewielkiej szybkości chłodzenia w szklach krzemianowych powstawać mogą m.in.: kwarc, trydymit, krystobalit [258].

Wprowadzanie dodatków do mieszanin przeznaczonych na cele produkcji szkieł spienionych, takich jak popioły, żużle metalurgiczne oraz innego rodzaju minerały lub odpady musi być przemyślane oraz przeanalizowane, gdyż może mieć znaczący wpływ na finalny produkt, ze względu na to, że część z nich będzie cechowała się znacznym stopniem krystaliczności. Dodatki, które cechować będą się strukturą amorficzną powinny być zatem bardziej kompatybilne z matrycą szklaną (materiały o ciągłym charakterze zmiany lepkości). Ponadto, istotne znaczenie na proces wytwarzania szkieł spienionych będzie miał skład chemiczny surowców wykorzystywanych jako dodatki, gdyż będzie on miał wpływ na temperaturę zeszklenia oraz lepkość mieszaniny, zgodnie z informacjami przedstawionymi w podrozdziale 3.1 oraz tabeli 3.

Szklą spienione komercyjnie dostępne są w postaci luźnego kruszywa, granulatu oraz w postaci płyt [95]. Mogą być używane jako osłony cieplne pracujące w temperaturze do 600°C [258]. Pełnić mogą funkcję materiałów izolacyjnych – cieplna (stropodachy, podłogi, fundamenty, lodowiska, przemysł chłodniczy) oraz akustyczna (osłony dźwiękowe, np. w zakresie częstotliwości wynoszącym 2000 – 2600 Hz [262]), nośników katalizatorów lub filtrów (np. gazów, wody z metali takich jak żelazo, mangan), pochłaniaczy promieniowania elektromagnetycznego, membran w procesach spalania, elementów lekkich konstrukcji nośnych, kruszyw drogowych, mogą być wykorzystane w przemyśle okrętowym, chemicznym, petrochemicznym, energetyce jądrowej [85, 127, 235, 253, 263], a także posiadają potencjał wykorzystania w medycynie, gdyż ich morfologia zbliżona jest do tkanek kostnych, a ich struktura umożliwia unaczyniony wzrost kości [264, 265].

4.2.3. Procesy i technologie wytwarzania szkieł spienionych

W skali przemysłowej pierwsze produkty ze szkieł spienionych wytwarzano poprzez bezpośrednie wprowadzanie gazów do ciekłego szkła, środki porotwórcze nie były wykorzystywane. Technologia ta opracowana została w latach 30, XX wieku [188]. Obecnie wytwarzane są z wykorzystaniem pieców tunelowych, komorowych lub rotacyjnych. W pierwszym przypadku powstała płyta szkła spienionego opuszcza piec nagrzaną do temperatury 300 – 400°C, w rezultacie szoku cieplnego pęka, tworząc kruszywo o średnicy od 3 do 7 cm, natomiast płyty/bloki wytwarzane w piecach komorowych pozostają w środku, w

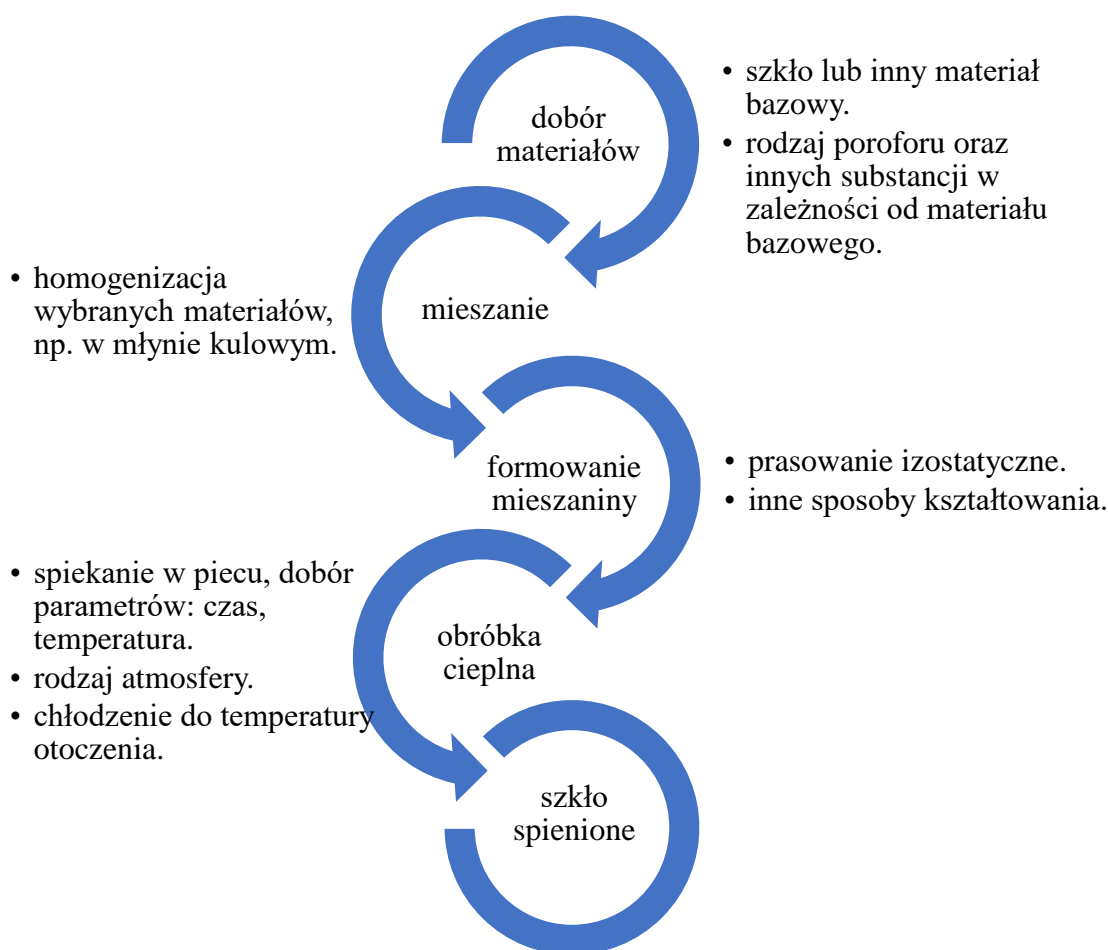
stalowych formach i są chłodzone w kontrolowanych warunkach. W piecach rotacyjnych wytwarzany jest spieniony granulata, z uprzednio wytworzonego peletu [128, 235, 251]. Wytwarzane są na bazie sproszkowanego szkła (wielkość cząstek pomiędzy 100 μm a 700 μm), pochodzącego m.in. z odzysku szkła sodowo-wapniowego (butelkowe, flat, żarówkowe), z udziałem środka spieniającego w postaci węgla, siarczanu wapnia, węglanu wapnia, węgliku krzemu

[95, 235, 251, 253], a także piasku i wapna. Udział masowy szkła pochodzącego z recyklingu w dostępnych komercyjnie produktach wynosić może ponad 60% [266]. Podgrzewane szkło spieka się, gdy osiągnie lepkość około 10^{10} – 10^9 dPas, w wyniku czego rozproszone w całej objętości cząstki porofora zostają szczelnie zamknięte. Następnie przy wartości lepkości w zakresie od 10^7 do 10^6 dPas przebiega proces spieniania [235]. W celu poprawy spoistości powstających porów w ciekłym szkle, stosuje się lekko podwyższoną atmosferę, wynoszącą około 1,1 atmosfery [251], następnie, po przejściu szkła w stan stały oraz w zależności od zapotrzebowania, obniża się ją do wartości 0,5 atmosfery, w celu poprawy własności cieplnych [128]. Na rynku, szkła spienione dostępne są pod takimi nazwami handlowymi jak: Certyd, Isopor, Foamglas, Hoger, Refaglass [267–271].

Na trwałość/stabilność powstającej piany wpływają także: lepkość, ciśnienie gazu, napięcie powierzchniowe (parametry zależne od temperatury) [235]. Ważnym jest, żeby zachować odpowiednią wartość lepkości masy szklanej podczas procesu spiekania. Musi znajdować się ona w zakresie pozwalającym fazie gazowej, o określonej prężności par, na pokonanie oporów płynięcia szkła. Jednak jej wartość nie może być również zbyt mała, ponieważ przyczyni się to do przemieszczania powstających pęcherzy ku górze, zbyt intensywnego rozrostu porów i ich zapadania, na skutek efektu grawitacyjnego, a to przełoży się negatywnie na własności produktu [166, 235, 259, 260]. Wartość napięcia powierzchniowego ma wpływ na czas trwania piany, im jest ona niższa, tym piana jest bardziej stabilna [190]. Dlatego, chcąc wytworzyć produkt o możliwie najkorzystniejszym współczynniku przewodności cieplnej, materiał na etapie spieniania powinien cechować się niską lepkością oraz niskim napięciem powierzchniowym, nie powinien mieć tendencji do krystalizacji oraz wysoką zdolność utleniającą [248] (istotne z punktu widzenia poroforów typu redoks). Wartość parametru lepkości szkła może być postrzegana zatem jako najważniejszy czynnik kontrolujący proces spieniania. Z tego powodu, istotnym wydaje się określenie optymalnego przedziału wartości dla tego parametru [261].

Aby słuźczka szklana była użyteczna do produkcji szkieł spienionych, mieli się ją do postaci mikrometrycznych cząstek, celem uzyskania sypkiego materiału. Zaleca się, aby wielkość

cząstek szkła nie była większa niż 400 μm [272] lub jego powierzchnia właściwa była większa niż 1,5 g/m^2 , natomiast środka porotwórczego powyżej 10 g/m^2 [248]. Następnie, szkła spienione wytwarza się poprzez formowanie/prasowanie mikrometrycznych cząstek stałych wymieszanych z wypalającymi się dodatkami do postaci peletów/wyprasek, po czym są poddawane procesowi obróbki cieplnej. W trakcie tego procesu, wypalające się dodatki muszą mieć zapewnione warunki do uwolnienia gazu [77, 128], dlatego w procesie technologicznym szkieł spienionych, należy dążyć do tego, aby ulegały one dysocjacji powyżej temperatury mięknięcia szkła, w przeciwnym razie spienienie może nie zaistnieć – gdy szybkość nagrzewania będzie zbyt mała [235, 259]. Ponadto, w trakcie procesu spieniania, muszą one zapewniać stopniowy wzrost ciśnienia gazu, co kontrolowane może być m.in. poprzez szybkość zmiany temperatury [235]. Proces wytwarzania szkieł spienionych metodą proszkową przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Schemat procesu wytwarzania szkieł spienionych.

Na etapie obróbki cieplnej przygotowanych materiałów, dochodzi w pierwszej kolejności do odparowania zaabsorbowanej wody (około 200°C), po czym, w zależności od użytych surowców,

z wyprasek odparowuje woda związana oraz wszelakiego rodzaju zanieczyszczenia organiczne (do około 600°C). W następnej fazie procesu, którą można określić fazą właściwą, dochodzi do spiekania cząstek proszku oraz ubytku masy, który związany jest bezpośrednio z spienieniem materiału, ponieważ połączone z sobą mikrometryczne cząstki, znajdując się w stanie plastycznym, niejako wiążą w całej swojej objętości wytwarzający się i niezbędny do tego celu gaz [258]. Na tym etapie formująca się piana jest najbardziej wrażliwa na warunki cieplno-czasowe, panujące w komorze pieca. Ostatnią fazą tego procesu, po odpowiednio długim wygrzewaniu, jest ochłodzenie materiału do temperatury pokojowej, realizowane z różną szybkością. Obniżająca się lepkość sprawia, że powstały szkielet szklany zostaje zamrożony, dzięki czemu uzyskiwany jest finalny produkt [235, 248, 258]. Ponadto, należy zwrócić uwagę na różnicę wielkości tworzących się porów. Powinna być ona jak najmniejsza, gdyż jest to z korzyścią dla własności produktu, jednakże w praktyce jest to trudne do osiągnięcia, gdyż ze względu na gęstość upakowania, w całej objętości materiału istnieją liczne pęcherze powietrza, które dodatkowo podczas procesu spieniania powiększają się, w skutek czego przepływ strumienia ciepła jest ograniczony, a to spowodować może zapadanie się porów w przegrzanej warstwie materiału [235, 251]. Jednorodność struktury porowatej może być natomiast poprawiona za sprawą stosowania łatwo dysocjujących poroforów typu redoks, np. w postaci roztworów cukru lub glicerolu, poprzez rozproszanie ich w inertym medium możliwym jest wytworzenie dobrze zdyspergowanego węgla w całej objętości spienianego materiału. Inertne medium rozumiane jest jako środek (np. szkło wodne), którego funkcją jest separacja poroforu od atmosfery pieca, a dokładniej od czynnika utleniającego w zakresie temperatury niższej, właściwej dla procesu spieniania, gdyż rozdrobnione substancje zawierające węgiel są bardzo podatne na utlenianie [184]. Problematyka związana z nierównomiernym rozkładem wielkości porów w całej objętości produktu jest charakterystyczna dla szkieł spienionych wytwarzanych metodą proszkową i jest jej niewątpliwą wadą [258]. Propozycję analizy procesu spieniania w ujęciu matematycznym, jego mechanizm, kinetykę, ilość uwolnionego gazu, aspekt strukturalny przedstawiono w pracach pod redakcją V. E. Manevich [273], V. A. Lotov [274] oraz V. V. Samoilenko [144].

W przeciwieństwie do opisanej powyżej technologii wytwarzania szkieł wyróżnić można także inne techniki, opisane m.in. w publikacjach [253, 255, 256, 263–265, 275–318], w których podjęto próbę wytworzenia szkieł spienionych bazując na innych etapach i czynnościach, tj. inny niż spiekanie w piecu komorowym, w atmosferze powietrza, poprzedzone formowaniem za pomocą prasowania izostatycznego, surowców niepoddanych funkcjonalizacji chemicznej.

Materiały te wytwarzać zatem można na drodze procesu replikacji, który wywodzi się od opatentowanej w 1963 roku technologii „polymeric sponge proces”, a polega on na nasączeniu polimerowej pianki materiałem ceramicznym, następnym jej zdegradowaniu i spiekaniu pozostałości [265, 276, 295, 301, 316, 319]. Szkła spienione mogą być także wytwarzane metodą odlewania żeli, metodą zol-żel [264, 278, 279, 281, 288, 289, 297–299, 306, 315, 317] lub metodą odlewania gęstwy („slip casting method”) [286, 311], gdzie w pracach [278, 281, 286, 299, 306, 311, 317] wykorzystano do tego celu m.in. popiół. Z surowców przeznaczonych do wytworzenia produktu przygotowuje się zawiesinę, gdzie fazą rozpraszającą jest najczęściej woda, którą to następnie spienia się fizycznie (intensywne mieszanie z odpowiednimi surfaktantami) lub chemicznie, po czym przelewa się ją do formy i pozostawia przez określony czas do zatężenia. Tak przygotowany porowaty szkielet spieka się. Formowanie szkieletu, który obrabia się cieplnie w temperaturze przekraczającej punkt szklisty, może odbyć się także poprzez olewanie zoli [307], wykorzystanie własności pucolanowych szkła oraz dodatków takich jak popioły lotne [300] lub wykorzystując reakcję wiązania chemicznego wymuszonego odpowiednim dodatkiem – z efektem spienienia [308] lub bez jego udziału [300]. Materiały spienione można wytwarzać także poprzez wprowadzenie do przygotowanych zawiesin, cechujących się aktywnością pucolanową, takie dodatki jak nadtlenek wodoru [320] lub proszek aluminiowy [321]. Odpowiednią spoistość przygotowanych materiałów osiągnąć można także poprzez wymieszanie szkła oraz pozostałych dodatków z szkłem wodnym [304, 318] lub poprzez sieciowanie polisiloksanów [284]. Przygotowane mieszanki kształtowane mogą być także poprzez luźne zasypanie formy, w której następnie są spieniane w komorze pieca [253, 280, 285, 296, 305, 309, 310, 318, 322–328] lub formowane są do postaci sferycznej, kształtem oraz strukturą podobne do keramzytu [256, 263, 275, 287, 290, 293]. Natomiast autorzy publikacji [282, 302, 312, 329–331] poprzedzili tradycyjne formowanie proszkowe modyfikacją chemiczną sypkich surowców, która polegała na ich aktywowaniu roztworami ługującymi. Ponadto autorzy publikacji [296, 318] postanowili podzielić etap obróbki cieplnej na segmenty, gdzie np. wstępnie szkło zostało spieczone w temperaturze 650°C, przez 30 minut, po czym odbyło się spienienie materiału luźno wsypanego do formy. Ponadto, w celu poprawy własności produktu proces spieniania może odbyć się w atmosferze innej niż powietrze, a także atmosfera ta może przekroczyć ciśnienie atmosferyczne [291, 292, 329, 332]. Z kolei autorzy publikacji [283, 307] zastąpili tradycyjną obróbkę cieplną w piecu metodą bezpośredniego ogrzewania mikrofalowego – wykorzystując promieniowanie mikrofalowe do rozgrzania oraz stopienia szkła wraz z dysocjacją środków porotwórczych. W ten sposób wytworzyli pianki szklane o pożądanym własnościach,

jednocześnie obniżając zużycie wymaganej do tego celu energii elektrycznej. Zużycie energii elektrycznej może być obniżone także poprzez znaczące obniżenie temperatury koniecznej do osiągnięcia pożądanego efektu spienienia [303].

Na podstawie przeglądu literaturowego wymienić można następujące czynniki surowcowe i technologiczne, mające wpływ na własności szkieł spienionych:

- rodzaj materiału bazowego – skład chemiczny, temperatura zeszklenia t_g ,
- rodzaj środka porotwórczego,
- ilość środka porotwórczego,
- obecność innych substancji,
- przetwarzanie fizyczne i/lub chemiczne materiałów bazowych oraz pozostałych,
- rozkład wielkości cząstek materiału bazowego, np. szkła,
- rozkład wielkości cząstek środka porotwórczego oraz innych substancji,
- rodzaj zastosowanej technologii wytwórczej,
- dla technologii, w której wyróżnia się etap obróbki cieplnej:
 - szybkość nagrzewania pieca,
 - maksymalna temperatura spiekania,
 - czas wygrzewania w temperaturze spiekania,
 - szybkość chłodzenia pieca,
 - rodzaj pieca,
 - sposób umieszczenia próbki w piecu,
 - rodzaj atmosfery i wartość jej ciśnienia w piecu,
 - jeżeli zastosowano, kształt i wymiary form do spiekania.

5. Procesy konwersji termicznej surowców i materiałów

5.1. Konwersja termiczna paliw jako źródło surowców dla GOZ

W Polsce, celem zaspokojenia potrzeb energetycznych państwa wykorzystywane są różne rodzaje paliw. Mogą one pochodzić z źródeł pierwotnych, odnawialnych lub wtórnych. Paliwa pierwotne to surowce naturalne, takie jak węgiel, ropa naftowa czy gaz ziemny. Paliwa odnawialne to źródła energii, które mogą być naturalnie odnawiane, takie jak biomasa. Paliwa wtórne są wynikiem realizacji odzysku energetycznego, produktów, które utraciły swoją funkcjonalność oraz nie nadają się do innych form przetwarzania lub tych, które funkcjonalności

nigdy nie posiadały. W rezultacie spalania paliw, w celu pozyskania energii cieplnej, powstają uboczne produkty spalania, takie jak dwutlenek węgla, tlenki azotu, tlenki siarki oraz produkty stałe. Według danych opublikowanych przez Główny Urząd Statystyczny (GUS), na terenie Rzeczypospolitej Polskiej (RP), w 2022 roku, m.in. sektor związany z wytwarzaniem i zaopatrywaniem w energię elektryczną, gaz, parę wodną oraz gorącą wodę wytworzył 13.331 tys. ton odpadów (około 11,6% całości wygenerowanych odpadów przemysłowych), z czego zeskładowano 7.954 tys. ton (około 60%) [333]. Powyższa wartość zdatnych do recyklingu materiałowego stałych ubocznych produktów konwersji energetycznej paliwa determinowana jest m.in. przez jakość i ilość odpadu oraz zgodność z normami warunkującymi możliwość ich użycia dla danego produktu, a także od potencjalnego kosztu uzdatnienia do zgodności z nimi lub pojawienia się innowacyjnych technologii [334]. Energię pierwotną w Polsce głównie pozyskuje się z paliw kopalnych, w postaci węgla kamiennego i brunatnego. Stanowią one 67,8% wykorzystywanych paliw. Poza nimi wykorzystywane są także źródła odnawialne w postaci biopaliw stałych. W 2022 roku odpowiedzialne były za pozyskanie 14,45% energii pierwotnej – z torfów, drewna oraz z odpadowych stałych paliw biomasowych. Ponadto, niewielkie ilości energii pierwotnej pozyskuje się także z stałych odpadów przemysłowych (2,14%) oraz komunalnych (0,73%). Wynika z tego, że większość generowanych stałych ubocznych produktów spalania w Polsce ma pochodzenie kopalne, na drugim miejscu odnawialne, jednak przez ostatnie lata obserwuje się wzrost znaczenia biopaliw stałych w pozyskiwaniu energii pierwotnej [335, 336]. Nie jest to przypadkowe, biorąc pod uwagę ciągły wzrost globalnego zapotrzebowania na energię oraz strategiczne dokumenty ogólnoświatowe, Unii Europejskiej i krajowe, takie jak „Agenda 2030”, „Porozumienie Paryskie”, „Biała Księga”, „Zielona Księga”, „Dyrektywa (UE) 2018/2001”, „Pakiet Zimowy Czysta Energia dla wszystkich Europejczyków”, „Energy Roadmap 2050”, „Strategia rozwoju energetyki odnawialnej”, „Politykę Energetyczną Polski do 2040”, a także ograniczone zasoby kopalne, których cena w ostatnich latach stale wzrasta, koniecznym jest szukanie alternatywnych źródeł energii.

Wśród nich wyróżnić można energetyczne wykorzystanie biomasy [337–341]. Jest to swego rodzaju paradoks, gdyż pierwsza rewolucja przemysłowa przyczyniła się do zaistnienia problemu, którym był niedostatek, ówczesnie konwencjonalnej, biomasy (pochodzenia drzewnego), którą wykorzystywano do zasilania silników parowych. Alternatywę odnaleziono w surowcach nieodnawialnych, takich jak węgiel i ropa. Zatem, w biomacie na powrót odnajduje

się szansę sprostania problemom, które powstały na skutek uznania jej w owych czasach za paliwo alternatywne [342].

W nawiązaniu do rozporządzenia Ministra Klimatu, z dnia 2.01.2020 r., które wyróżnia „odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw” stanowią źródła surowców dla gospodarki obiegu zamkniętego, w postaci następujących UPS-ów (Ubočných Produktów Spalania) [117]:

- żużle,
- popioły paleniskowe,
- popioły lotne,
- odpady z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne i inne (np. z wapniowych metod odsiarczania),
- kwas siarkowy,
- uwodnione szlamy z czyszczenia kotłów,
- piaski ze złóż fluidalnych,
- mieszanki popiołowo-żużłowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych,
- mikrosfery z popiołów lotnych.

Głównym czynnikiem różnicującym nazewnictwo ubocznych produktów spalania jest wielkość ziarnowa. Za popioły lotne uznaje się drobno uziarniony pył o wielkości od 0,1 do 500 μm . Odpowiadają one za 70-85% masy całkowitej powstałych odpadów. Za popioły paleniskowe uznaje się te, których cząstki mają wielkość od 0,1 do 10 mm. Stanowią one od 40 do 70% masy całkowitej powstałych odpadów. Żużle to produkty spalania o wielkość w przedziale od 2 do 120 mm, stanowią one pozostałą część UPS-ów [343, 344].

Popioły, w tym lotne, aby mogły zostać wykorzystane jako surowce wtórne, spełniać muszą określone wymagania. Wymagania te dotyczą m.in. ich własności fizykochemicznych, składu chemicznego, składu mineralogicznego, gęstości, granulacji, ilości niespalonego paliwa i strat prażenia, toksyczności oraz radioaktywności [345, 346], a ich istotność warunkowana jest miejscem docelowego użycia, np. aby materiały te można było zastosować w budownictwie mieszkalnym, muszą cechować się dopuszczalną zawartością izotopów promieniotwórczych (wartość ta jest regulowana rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2020 r., poz. 33, gdzie obliczony wskaźnik stężenia promieniotwórczego nie może być większy niż 1) [347], związków siarki, niespalonego paliwa, a także dopuszczalną zawartością wolnego wapna.

Dlatego pierwotne popioły lotne, czyli powstałe bezpośrednio w wyniku spalania paliw nazywane są popiołami wtórnymi [345], poddaje się obróbce, takiej jak: sortowanie, separacja, przesiewanie, mieszanie, suszenie, mielenie, zmniejszenie zawartości części palnej [346] oraz klasyfikuje się je zgodnie z normami branżowymi. Przykład mogą stanowić normy ASTM C618 [348], gdzie wyróżnia się dwie klasy popiołów oraz norma PN-EN 450 [349], która wyróżnia trzy klasy. Normy te określają parametry popiołów lotnych, pochodzących z spalania węgla lub jego współspalania, którymi muszą się cechować, aby zaistniała możliwość ich stosowania w betonach, gdzie zgodnie z normą PN-EN 206:2014 mogą one zastąpić cement w betonie do ilości 33% masy [350]. Kryteria wraz z parametrami popiołu, dla przytoczony norm, przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Klasyfikacja popiołów lotnych do zastosowania w betonach, według normy ASTM C618 oraz normy EN 450 [348, 349].

<i>Kryterium</i>	<i>ASTM C618</i>		<i>EN450</i>		
	Klasa F	Klasa C	Klasa A	Klasa B	Klasa C
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ [%]	≥ 70	≥ 50	≥ 70	≥ 70	≥ 70
SO_3 [%]	≤ 5	≤ 5	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Zawilgocenie [%]	≤ 3	≤ 3	-	-	-
LOI [%]	≤ 6	≤ 6	≤ 5	≤ 7	≤ 9
Reaktywny SiO_2 [%]	-	-	≥ 25	≥ 25	≥ 25
Zawartość chlorków [%]	-	-	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Zawartość rozpuszczalnego fosforanu [mg/kg]	-	-	≤ 100	≤ 100	≤ 100
Całkowita zawartość alkaliów [%]	-	-	≤ 5	≤ 5	≤ 5
Zawartość MgO [%]	-	-	≤ 4	≤ 4	≤ 4
Miałkość (odsiew sita 45 μm , dla przesiewania na mokro) [%]	≤ 34	≤ 34	Typ N ≤ 40	Typ S ≤ 12	
Aktywność pucolanowa (z cementem portlandzkim po 28 dniach) [%]	75	75	75	75	75

Klasa F, normy ASTM C618 dotyczy popiołów lotnych krzemionkowych, są one produktem ubocznym spalania węgla kamiennego lub antracytu. Popioły te nie wykazują reaktywności w kontakcie z wodą. W celu ich związania, koniecznym jest użycie substancji bogatej w wapń. Klasa C odnosi się natomiast do popiołów wapniowych. Są one produktem spalania węgla brunatnego. Aby popiół mógł być zaliczony do tej klasy, ilość tlenu wapnia musi przekraczać 20%. W porównaniu do popiołów klasy F, cechują się wyższą zawartością alkaliów oraz siarczanów, a na skutek kontaktu z wodą, twardnieją z upływem czasu – posiadają własności samowiążące. Klasy A-C, normy EN 450-1, odnoszą się do ilości niespalonego paliwa

w popiołach. Klasa A oznacza popiół o najniższej zawartości, a klasa C o najwyższej zawartości niespalonego paliwa [351, 352].

5.2. Uboczne produkty spalania w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym

Uboczne produkty spalania (UPS), powstające w wyniku gwałtownego utleniania paliw, celem pozyskania energii cieplnej, dzieli się ze względu na rodzaj pozostałości po spalaniu (wielkość ziarnowa, morfologia), a także ze względu na skład chemiczny i mineralogiczny. UPS-y są również określane są jako minerały antropogeniczne, czyli takie, które powstały w sposób sztuczny, w wyniku działalności człowieka. Wbrew powszechnej opinii społecznej, która wynika z faktu ich szkodliwości dla zdrowia, związanej z występowaniem niskiej emisji, mogą stanowić one cenne surowce wtórne, zgodnie z nakreślonymi ramami gospodarki o obiegu zamkniętym, opisanymi w rozdziale 2 [334, 353, 354].

Rodzaj pozostałości po spalaniu (wielkość ziarnowa, morfologia) oraz skład chemiczny, mineralogiczny i własności fizykochemiczne ubocznych produktów spalania uzależnione są od takich czynników jak [334, 344]:

- rodzaj i jakość paliwa (np. węgiel kamienny, brunatny, współspalanie np. z biomasą, biomasa, paliwa alternatywne),
- sezonowa niejednorodność paliw,
- dostawy paliwa od różnych dystrybutorów,
- typ kotłów,
- sposobu spalania (parametry urządzeń, np. temperatura spalania, rodzaj atmosfery w palenisku – redukująca, utleniająco-redukująca, utleniająca),
- typ instalacji do odsiarczania spalin (w tym rodzaj stosowanych sorbentów),
- stan techniczny.

Rodzaj pozostałości po spalaniu jest inherentny z rodzajem instalacji służącej do pozyskiwania energii cieplnej z paliw. Wyróżnić można następujące typy kotłów oraz odpowiadające im uboczne produkty spalania [343]:

- z paleniskiem rusztowym: popioły paleniskowe oraz żużel-paleniskowo-rusztowy,
- paleniskiem pyłowym: żużel granulowany,
- paleniskiem cyklonowym: popiół lotny i żużel topiony,

- paleniskiem fluidalnym: popiół lotny oraz paleniskowy (UPS-y te cechują się zróżnicowanym składem, stałym w czasie, w porównaniu do pozostałych typów kotłów, przez to wymagają indywidualnego sposobu przetwarzania),
- posiadające komorę topienia: popiół lotny i żużel topiony.

Założyć można, że ogólnie popioły lotne stanowią część UPS-ów wychwyconych z ciągu spalinowego, gdzie są przechwytywane, np. za pomocą cyklonów lub odpylaczy elektrostatycznych (ich skład granulometryczny i chemiczny różni się w zależności od strefy opadania [344]), natomiast popioły paleniskowe to te powstające w instalacjach wyposażonych w palenisko rusztowe. W trakcie procesu spalania, samoistnie odkładają się one w przewodach spalinowych oraz pozostałych urządzeniach. Żużle to produkty spalania, które opadły na dno instalacji paleniskowej lub te które na niej pozostały [343].

Popioły lotne – charakterystyka

Popioły lotne są częścią ubocznych produktów spalania, która opuszcza strefę spalania wraz z spalinami, po czym jest wychwytywany przez urządzenia odpylające [343, 355]. Formują się one w zakresie temperatury od 800 do 1600°C [337]. Zalicza się je do materiałów ceramicznych. Ich gęstość mieści się przeważnie w przedziale od 2,1 do 3,0 g/cm³. W zależności od spalanego paliwa oraz parametrów pracy instalacji, popioły lotne, zawierać mogą znaczną ilość amorficznej fazy glinokrzemianowej lub dobrze uformowane fazy krystaliczne, których obecność jest wynikiem m.in. wysokotopliwych faz, w takich paliwach jak węgiel. Składają się one przede wszystkim z takich tlenków jak: SiO₂, Al₂O₃, CaO oraz Fe₂O₃, stąd też wyróżnić można popioły krzemionkowe, glinowe lub wapniowe. Wyróżnić można także podział ze względu na pH. Popioły krzemionkowe mogą być kwaśnymi, obojętnymi lub zasadowymi. Popioły glinowe kwaśnymi lub obojętnymi, natomiast popioły wapniowe zasadowymi lub silnie zasadowymi. Barwa popiołów lotnych jest zmienna, od szarej do czarnej [344, 346, 351, 356, 357] (wynika ona z pozostałości niespalonego paliwa, i ciemnieje wraz ze wzrostem jego zawartości [346]). Ich powierzchnia właściwa nie jest rozwinięta, ich struktura porowata składa się głównie z makroporów [344]. Jednak, jak wspomniano powyżej, skład chemiczny popiołów lotnych zależy od rodzaju paliwa, dlatego należy podkreślić, że w najbliższych latach udział energii produkowanej z odnawialnych źródeł energii będzie stale wzrastał, przez co dostępnych będzie coraz mniej dobrze poznanych popiołów lotnych z spalania paliw kopalnych [358–360].

Konwersja termiczna biomasy jako źródło ubocznych produktów spalania

Biomasa, jak podkreślono w pracy [342], nie ma ujednoczonej definicji, gdyż jest ona zależna od miejsca jej zagospodarowania. Stąd, można wyróżnić dwa jej rodzaje, definicję związaną z kwestiami środowiskowymi oraz energetycznymi. Dyferencjacja ta wynika z faktu, że zgodnie z legislacją niektóre typy biomasy uznawane są za odpady, a więc stanowić mogą zagrożenie środowiskowe (np. osady ściekowe). Definicje te w większości posiadają część wspólną, a jest nią podkreślanie, że biomasa to produkt, którego pewna część podlega procesowi biodegradacji. Biomasa może mieć pochodzenie roślinne (fitomasa) lub zwierzęce (zoomasa) i może być ona nieprzetworzona (drewno, słoma) oraz przetworzona (biopaliwa ciekłe, biogaz). Ponadto wyróżnia się sześć grup biomasy przeznaczonej na cele energetyczne [337]:

- drzewna (np. drzewa liściaste, iglaste, kora, liście, trociny),
- zielna i rolnicza (słoma, trawy, łuski, pestki),
- wodna – morska lub słodkowodna (algi, okrzemki, wodorosty),
- odpady pochodzenia ludzkiego lub zwierzęcego (kości, ściółka drobiowa),
- przemysłowa oraz biomasa zanieczyszczona (odpady komunalne, osady ściekowe, odpady z tektury),
- mieszaniny biomasy.

Biomasa jest bardzo atrakcyjnym paliwem, które bardzo dobrze się spala. Wyniki to ze stosunkowo dużej zawartości wodoru, w porównaniu z paliwami kopalnymi. Wzrost biomasy jest szybki, co zapewnia stabilność dostaw surowca dla energetyki i elektrociepłowni. Uzyskuje się go stosunkowo niskim kosztem w porównaniu z paliwami kopalnymi. Nie bez znaczenia jest fakt, że dwutlenek węgla powstały w procesie spalania biomasy zostanie w przyszłości ponownie wykorzystany przez nowo rosnące rośliny, a więc bilans CO₂ w atmosferze nie ulegnie zmianie [358–362]. Jednak jej niestabilność parametryczna (zwłaszcza zawartość wilgoci) uniemożliwia dostarczenie paliwa o powtarzalnych właściwościach w kolejnych dostawach, co pociąga za sobą pewne komplikacje, gdy celem spalania jest uzyskanie popiołu lotnego o powtarzalnych parametrach [358]. Celem przedstawienia różnic między poszczególnymi paliwami, w tabeli 7 zestawiono składy chemiczne, dla takich paliw jak: odpady ściekowe, drewno, trawa, słoma, łuski, kora, torf i węgiel [361, 363]. Zauważyć można, że skład chemiczny znacząco różni się pomiędzy poszczególnymi paliwami. Paliwa biomasowe,

w stosunku do węgla, cechują się także większą zawartością wilgoci. Rezygnacja ze spalania węgla na rzecz paliw drewnopochodnych przyczyni się znacząco do redukcji ilości pozostałości po procesie spalania. Należy jednak zauważyć, że ilość powstałych UPS-ów głównie zależy od gatunku drewna, a wartość ta może wynosić od 0,1% do 16,5% masy spalonego paliwa. Wartość ta, dla drewna na cele energetyczne, średnio wynosi od 1 do 2 % masy [337].

Tabela 7. Porównanie parametrów paliw biomasowych względem paliwa kopalnego [337, 361, 363].

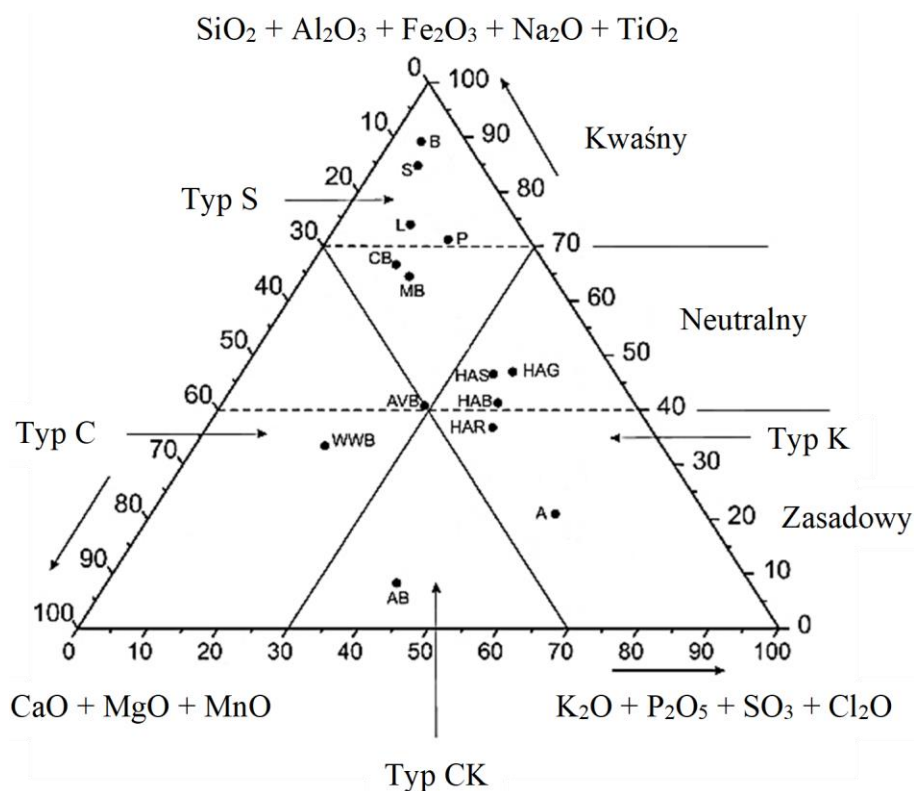
<i>Składnik / Paliwo</i>	<i>Odpady ściekowe</i>	<i>Drewno</i>	<i>Trawa</i>	<i>Słoma</i>	<i>Łuski</i>	<i>Kora</i>	<i>Torf</i>	<i>Węgiel</i>
<i>Zawilgocenie [%]</i>	64,3	15,9	30,7	10,4	9	13	41,2	8,1
<i>Popiół [%]</i>	19,4	0,6	3,6	8,6	10,8	3,7	5,5	11,8
<i>Substancje lotne [%]</i>	87,8	84,1	83,5	81,1	79,8	76,5	73,9	38,4
<i>HHV [MJ/kg]</i>	18,8	20,3	19,7	19,5	20,5	21,3	22,9	33,8
<i>LHV [MJ/kg]</i>	17,9	19	18,5	18,1	19,1	19,7	21,4	31,1
<i>C [%]</i>	51,2	51,2	49,6	48,8	50,4	53,8	57,4	79,4
<i>H [%]</i>	6,24	6,15	5,72	5,99	6,28	5,84	6	5,29
<i>O [%]</i>	41,4	42,4	43,9	43,9	42,6	40	35,5	12,2
<i>N [%]</i>	<1,5	<0,5	<1,5	<1,5	<1,5	<0,5	1,9	1,5
<i>S [%]</i>	<1,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,3	1,4
<i>Cl [%]</i>	0,43	0,027	0,196	0,496	0,143	0,022	0,059	0,25
<i>Si [mg/kg]</i>	46000	623	6775	17025	14000	422	12615	25148
<i>Al [mg/kg]</i>	27700	231	100	1579	2700	188	4181	13123
<i>Fe [mg/kg]</i>	1747	b.d.	109	1417	2300	90	6387	7255
<i>Ca [mg/kg]</i>	88600	3252	1273	1694	13000	13622	6200	5421
<i>Mg [mg/kg]</i>	2870	400	534	1818	5100	728	634	1666
<i>Na [mg/kg]</i>	1725	82	319	610	1090	40	144	1142
<i>K [mg/kg]</i>	1652	680	7633	11634	22233	1627	548	1287

Gęstość rzeczywista popiołów biomasowych jest różna, lecz większa od 2 g/cm³, gdzie popioły z drewna cechują się większą gęstością, niż popioły zielne i słomy [337]. Popioły z węgla w porównaniu do popiołów biomasowych, cechują się znacząco wyższą zawartością związków krzemu oraz glinu. Popioły z biomasy przeważnie cechują się większą zawartością takich pierwiastków jak: Ca, Cl, H, K, Mg, Mn, Na, O, P. Cechuje je także duża zawartość alkaliów (sole potasu oraz sodu), które obniżają temperaturę ich topnienia, w porównaniu do popiołów z węgla. Ich głównymi składnikami są tlenki krzemu, wapnia oraz potasu, a proporcje między tymi tlenkami zmieniają się w zależności od typu biomasy. Udział poszczególnych tlenków dla biomasy drzewnej w porównaniu do słomy (w kolejności malejącej) jest następujący:

$\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5$ (biomasa drzewna),

$\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3$ (słoma) [337].

Proporcje poszczególnych tlenków w popiołach, zmieniają się wraz z długością okresu wzrostu roślin (te o krótkim okresie, zbierane kilka razy w roku, zawierają głównie tlenki potasu i fosforu) [364]. Ze względu na zauważone korelacje składu chemicznego, autorzy publikacji [365], zaproponowali podział popiołów ze spalanej biomasy na 4 typy: S, C, K, CK, łącznie wyróżniając 7 podgrup, uwzględniających zmienność pH popiołu. Grupy te przedstawiono za pomocą diagramu trójskładnikowego, przedstawionego na rysunku 14, na którym zaznaczono kilka rodzajów paliw, zgodnie z zaproponowanym podziałem. Istotnym jest, że przedstawiona klasyfikacja zgodna jest z wcześniej przedstawioną klasyfikacją dla popiołów węglowych [366].



Rys. 14. Klasyfikacja popiołów z biomasy, w zależności od proporcji sum poszczególnych tlenków metali, wyrażonej w %. Skrót na diagramie oznaczają: WWB – biomasa drzewna, HAB – biomasa zielna i rolnicza, HAG – biomasa zielna i trawy, HAS – biomasa zielna i słoma, HAR – biomasa zielna i odpady rolne, AB – biomasa zwierzęca, MB – mieszanina biomasy, CB – zanieczyszczona biomasa, P – torf, L – lignina, S – węgiel brunatny typu A, B- węgiel kamienny, A – Algi, AVB – wszystkie rodzaje biomasy [365].

Skład fazowy popiołów roślinnych zależy od czynników naturalnych, np. procesy biogeniczne, miejsca ich wzrostu, usychania, opadów atmosferycznych oraz czynników antropogenicznych. Wśród czynników biogenicznych wyróżnić można proces endocytozy. Rośliny są w stanie pobrać z zawiesiny wodnej cząstki o wielkości do 1 μm , zatem ich skład fazowy zmienia się, w zależności od miejsca ich wzrostu. Ponadto przenoszone z wiatrem i opadami deszczu pyły osiadają na ich powierzchni. Czynniki antropogeniczne związane są z wprowadzeniem do biomasy zanieczyszczeń związanych z zabiegami pielęgnacyjnymi, ich zbiorami oraz transportem, a także parametrami procesu spalania. W popiołach biomasowych znajdują się takie związki jak krzemiany (Ca-K-Mn), chlorki (K-Na-Cl), węglany (K-Ca-Mg-Na), tlenki, wodorotlenki, siarczki, siarczany. Niektórych z nich nie identyfikuje się w popiołach węglowych. W popiołach z biomasy wyróżnia się komponenty główne (nieorganiczna faza amorficzna oraz minerały) i podrzędne (zwęglone i organiczne minerały, płynne i gazowe składniki). Morfologia amorficznej części popiołów może przybierać postać kulistych, sferoidalnych, kanciastych, nieregularnych cząstek, natomiast pół-krystaliczne oraz krystaliczne składniki występują w postaci ziaren, cząstek, agregatów. Najczęściej identyfikowanymi głównymi składnikami popiołów są: kalcyt, kwarc, sylwin, anhydryt, arkanit, peryklaz, wapno, hematyt. Podrzednymi natomiast: krystobalit, portlandyt, hydroksyapatyt, albit, larnit, węglan potasu, fosforany wapnia, halit, skalenie potasu, krzemiany wapniowo-potasowe. Znacznie rzadziej identyfikowanymi składnikami są: plagioklasy, akermanit, dolomit, wollastonit, apatyt, furany, dioksyny, gelenit, rutil, krzemiany potasu, natomiast bardzo rzadko: gips, merwinic, ettringit, natryt, melilit, trydymit, muskowitz, nieorganiczne fazy amorficzne [337, 365]. Popioły lotne z spalania biomasy cechować mogą się bardzo wysokimi lub małymi stratami prażenia. Z popiołów tych łatwo wypłukiwane są zanieczyszczenia [337].

Popioły lotne ze spalania biomasy posiadają duży potencjał aplikacyjny jako [337, 367]:

- składnik materiałów budowlanych (ceramika, glazura i szkło, filtry membranowe, materiały ogniotrwałe, geopolimery),
- składnik agrochemiczny i remediacyjny w rolnictwie,
- stabilizator chemiczny osadów ściekowych pochodzenia komunalnego,
- element podbudowy pod drogi i składnik spoiw asfaltowych,
- adsorbent – oczyszczanie ścieków.

Paliwa wtórne, czyli odzysk energetyczny jako źródło ubocznych produktów spalania

Paliwa wtórne, nazywane także alternatywnymi, stanowią część surowców i materiałów w gospodarce, które poddaje się odzyskowi energetycznemu ze względu na utracenie swojej funkcjonalności, jak i te, które nigdy takowej nie posiadały, zgodnie z ideą strategii 9R – odzyskuj (recover). Prawnie, kwestie te reguluje m.in. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz. U. 2015 poz. 1277), zakazując składowania odpadów o określonych własnościach, a które nie są odpadami niebezpiecznymi, np. ciepło spalania w stanie suchym nie może przekraczać 6MJ/kg [368]. Wśród paliw przeznaczonych do odzysku energetycznego wyróżnia się, m.in. te wymienione powyżej, tj. [337]: odpady pochodzenia ludzkiego lub zwierzęcego (kości, ściółka drobiowa), biomasę przemysłową oraz biomasę zanieczyszczoną (np. odpady komunalne, osady ściekowe, odpady z tektury), a także odpady pochodzenia innego niż biomasa, odpadów przemysłowe oraz odpady komunalne. Wyróżnić można trzy grupy paliw: pre-RDF, RDF (Refused Derived Fuel) oraz SRF (Solid Recovered Fuels). Proces produkcji paliwa pre-RDF polega na mechaniczno-biologicznym przetwarzaniu odpadów komunalnych (MBP). Z odpadów tych odseparowuje się nadfrakcję o wysokiej kaloryczności (pre-RDF), która stanowi odsiew sita 80mm, a na skutek wcześniejszych etapów sortowania pozbawiona jest frakcji materiałowych, szkła, gruzu oraz metali. Ta nadfrakcja, oznaczona kodem 19 12 12 (inne odpady [w tym zmieszane substancje i przedmioty] z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11 [117]), przekazywana jest do odpowiednich zakładów, gdzie następnie poddaje się ją dalszej obróbce oraz miesza z innymi odpadami, takimi jak odpady ściekowe, tworzywa sztuczne, zużyte opony, drewno, tekstylia i inne [369], w celu uzyskania gotowych paliw RDF lub SRF, zgodnie z wymaganiami odbiorcy. Gotowe paliwo typu RDF cechuje się lepszymi parametrami w stosunku do pre-RDF-u, tj. wyższą kalorycznością, można je łatwiej transportować i magazynować bez zmian własności. Zalicza się je do odpadów palnych o kodzie 19 12 10 (paliwo alternatywne) [117]. Paliwa SFR, w porównaniu do RDF podlegają większej kontroli jakościowej, gdyż muszą spełniać określone standardy – 5 klasowy system CEN, które zostały wyznaczone przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN), nie można ich produkować z odpadów niebezpiecznych oraz paliw kopalnych [369, 370]. W Polsce spalarnie odpadów znajdują się m. in. w takich miastach jak Kraków, Konin, Bydgoszcz, Poznań, Warszawa, Rzeszów, Zabrze, z których popioły wykorzystuje się do wytwarzania m.in. płyt chodnikowych, krawężników, rur kanalizacyjnych [371].

6. Podsumowanie przeglądu literatury

Uboczne produkty spalania (UPS) to zróżnicowana grupa związków i surowców wtórnych, których skład i własności są silnie uzależnione od rodzaju paliwa, parametrów procesu spalania oraz zastosowanej technologii konwersji termicznej. Wymóg ich zagospodarowania kształtowany jest ze względu na ich antropogeniczne pochodzenie oraz powszechną świadomość ich potencjalnej szkodliwości dla zdrowia lokalnych społeczności. Dodatkowo, presję tę nasilają zmiany w prawodawstwie, które promują przejście do gospodarki cyrkularnej, opartej na efektywnym wykorzystaniu surowców. W kontekście tym kluczową rolę odgrywa Inżynieria Materiałowa, której zadaniem jest dogłębne poznanie i charakteryzowanie tych produktów. Dzięki temu możliwe jest optymalne ich zwaloryzowanie z punktu widzenia zarówno ekonomii, jak i korzyści społeczno-środowiskowych, za sprawą głębokiej wiedzy na temat ich struktury, składu chemicznego oraz własności fizykochemicznych. Zlekceważenie odpowiedniego ich zagospodarowania wiązać się może z obciążeniem środowiskowym w postaci zanieczyszczenia powietrza oraz gleby, a zatem wtórnie także wód gruntowych [372]. Przemysłane podejście do UPS może nie tylko ograniczyć ich negatywny wpływ na otoczenie, ale również otworzyć nowe możliwości ich wykorzystania w różnych dziedzinach przemysłu, lecz należy mieć na uwadze, iż zakres ten ograniczają m.in. normy. Przykładem mogą być normy ASTM C618 [348] oraz PN-EN 450 [349], które określają parametry, jakimi cechować muszą się popioły, w celu zastosowania ich jako składnik do wytwarzania betonu, gdzie przewidziano, że popioły te pochodzić powinny ze spalania węgla lub współspalania z biomasą. Możliwość stosowania popiołów powstałych wyłącznie ze spalania biomasy, jako samodzielnego dodatku w betonach, jest zatem ograniczona. Spowodowane jest to tym, że cechują się one zmiennością składu chemicznego (wynikającą z różnic w budowie poszczególnych części roślin), w stosunku do popiołów z węgla, dużą zawartością alkali, wolnego wapnia oraz fosforanów, a także podatnych na wymywanie chlorków. Stąd koniecznym jest szukanie alternatywnego miejsca ich zagospodarowania, gdzie niekorzystne własności, z punktu widzenia zagospodarowania w betonach, mogą okazać się ich walorami, np. straty prażenia przekraczające wartość normatywną. Jest to zatem przestrzeń, którą zagospodarować można w badaniach w obszarze inżynierii materiałowej, nakreślając innowacyjne rozwiązania dla kwestii wtórnego wykorzystania popiołów roślinnych oraz popiołów powstałych na skutek odzysku energetycznego.

Przykładem wpisującym się w założenia GOZ może być zagospodarowanie odpadów szklanych w otwartym systemie recyklingu [30], np. opakowań, butelek, szyb, jako surowca wtórnego oraz popiołów lotnych, które można by wykorzystać do produkcji szkieł spienionych. Materiałów, których własności fizyczne i chemiczne można kształtować w zależności od potrzeb i docelowego przeznaczenia, a którego po zakończonym etapie eksploatacji, można w łatwy sposób poddać recyklingowi materiałowemu. W literaturze przedmiotu wyróżnić można publikacje przeglądowe podsumowujące próby wytwarzania szkieł spienionych z odpadów przemysłowych/komunalnych zawierających m.in. popioły głównie węglowe [258], zanieczyszczenia środowiskowe, takie jak metale ciężkie [261], a także rozważające aspekty kompozycji i różnych sposobów wytwarzania pian szklanych [272] oraz [373], możliwości nanoszenia różnego rodzaju warstw na powierzchni materiałów makroporowatych, w tym szkieł spienionych [374]. W pracy przeglądowej [373], możliwości nanoszenia różnego rodzaju warstw na powierzchni materiałów makroporowatych, w tym szkieł spienionych, pod redakcją P. Colombo [374]. Pracę przeglądową pod redakcją Z. Yao [250], szczególną uwagę poświęcono szkłom piankowym wytworzonym na bazie szkła CRT, a więc zwrócono uwagę na wpływ tlenu ołowiu, na proces spieniania i wiążącym się z tym potencjałem uwalniania do środowiska naturalnego metalicznego ołowiu.

Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że brak jest wystarczającej wiedzy w zakresie zastosowania popiołów lotnych pochodzących ze spalania biomasy pochodzenia drzewnego, jako dodatków do wytwarzania szkieł spienionych. Zwrócono także uwagę na fakt, że w wielu pracach autorzy nie uzasadniali doboru takich parametrów jak temperatura, szybkość nagrzewania oraz czas wygrzewania. W nielicznych pracach wartości te dobierano eksperymentalnie. Natomiast wartość temperatury wygrzewania określana była najczęściej za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej, gdzie określano zmiany obserwowanego pola powierzchni, wyznaczając charakterystyczne punkty temperaturowe [143, 161, 163–168, 170, 232] lub/i wartość lepkości szkła/innego surowca oraz jej użytecznych zakresów, z punktu widzenia procesu spieniania [153, 158, 176, 237, 239]. Niewiele prac poświęcono bezpośredniemu pomiarowi jej wartości za pomocą wiskozymetrów rotacyjnych [169, 190, 323]. Wynikać może to z trudności z tym związanej, ponieważ spiekający się proszek szklany zamyka w swojej objętości znaczną ilość powietrza. Jego usunięcie realizowane jest w procesie klarowania, a to jest czasochłonne oraz wymaga wygrzewania w podwyższonej temperaturze [375].

Należy zauważyć, że szkła spienione są stosunkowo nowymi materiałami, którym należy poświęcić więcej uwagi badawczej, gdyż dane literaturowe pochodzące z ostatnich dwóch dekad

są niewystarczające [83]. Pomimo rosnącej liczby publikacji naukowych w tej tematyce, potrzebne jest dopracowanie technologii wytwarzania tego typu materiałów poprzez zastosowanie optymalnych proporcji materiałowych oraz warunków procesowych, w celu otrzymania materiałów o zbalansowanej strukturze porowatej, która jest czynnikiem determinującym własności szkieł spienionych [184].

7. Wyniki badań i ich omówienie

7.1. Teza pracy

Na podstawie danych literaturowych oraz wstępnych badań własnych sformułowano następującą tezę badawczą:

„Dodatek sfunkcjonalizowanych popiołów lotnych do pochodzących z recyklingu materiałowego odpadów szklanych pozwala kształtować strukturę i umożliwia optymalizację własności użytkowych porowatych pianek szklanych przez odpowiedni dobór parametrów i procesów przetwórczych”.

Dla udowodnienia w/w tezy przyjęto następujące cele:

- celem naukowym pracy jest zbadanie struktury i własności porowatych pianek szklanych wytwarzanych z pochodzących z recyklingu materiałowego odpadów szklanych oraz ubocznych produktów spalania – popiołów lotnych;
- celem użytkowym pracy, w myśl koncepcji Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, jest optymalizacja technologii otrzymywania nowo opracowanych materiałów porowatych – szkieł spienionych, wytworzonych z materiałów odpadowych – stłuczki szklanej i po procesowych odpadów energetycznych – popiołów lotnych, co może stanowić realną odpowiedź na użyteczne zastosowanie materiałów, zgodnie z koncepcją 9R – etap 8: recykling, w wyniku działań zmierzających w kierunku identyfikacji, sortowania i przetwarzania odpadów, w celu ich konwersji dla kolejnych cykli produkcyjnych.

7.2. Materiał do badań

Material A

Materiał wykorzystany do wytworzenia szkieletu szkieł spienionych stanowi odpad szklany, ze szkła typu float, pozyskano w formie zmielonej stłuczki szklanej. Zgodnie z normą PN-EN 572-1:2012 [87] szkło typu float jest to „szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe płaskie przezroczyste, bezbarwne lub barwne, o równoległych i ogniowo wypolerowanych powierzchniach, otrzymywane metodą ciągłego wylewania i przepływu po powierzchni

roztopionego metalu”. Materiał cechował się obecnością aglomeratów, których wielkość stanowiła problem z punktu widzenia uzyskania jednorodnej struktury porowatej szkieł spienionych. Dlatego materiał został przesiany za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej firmy Multiserw. W tym celu urządzenie wyposażono w sito o wielkości oczek wynoszącej 100 μm , w rezultacie czego uzyskano przesiew o frakcji <100 μm , który w niniejszej pracy oznaczono skrótem „SO”. Przesiany materiał stanowił podstawę do sporządzenia mieszanin służących do wytworzenia pian szklanych.

Material B

W ramach współpracy projektowej, pozyskano uboczne produkty spalania pochodzące z Przedsiębiorstwa Energetyki Ciepłej Sp. z.o.o. w Piszcu, gdzie podstawowym źródłem energii cieplnej jest biomasa niepochodząca z pełnowartościowego drewna. Głównie, odzyskowi energetycznemu, zgodnie z ideą strategii 9R – recover (odzyskuj), podlegają odpady poprodukcyjne przetwórstwa drewna, m.in. w postaci ubocznych produktów procesów przerobczych przemysłu produkcji płyt drewnopochodnych. W konsekwencji tego otrzymywane są UPS-y, które uznaje się za biomasowe. W celu przygotowania materiałów do badań, posiadane UPS-y zostały przesiane. W niniejszej pracy opisano je skrótem „PB”, do którego następnie przypisano wielkość odseparowanej frakcji. Część materiału przeznaczono dla celów analizy sitowej. Z wyodrębnionych frakcji, do mieszanin z szkłem wykorzystano przesiew z sita o wielkości oczka wynoszący 45 μm , którą opisano skrótem „PB – p45”.

Material C

Zastosowana gliceryna (Anvit) cechowała się czystością na poziomie 99,5%, miała charakter gęstej cieczy i była pochodzenia roślinnego. Pełniła funkcję lepiszcza oraz środka spieniającego. Gliceryna lub inaczej glicerol jest organicznym związkiem chemicznym, który należy do grupy cukroli, czyli alkoholi cukrowych. Jest zarazem najprostszym trwałym alkoholem trójwodorotlenowym.

Material D

Popiół wtórny stanowił materiał do badań uzyskany w wyniku obróbki cieplnej frakcji PB – p45. Obróbka ta polegała na wygrzewaniu w temperaturze 500°C, przez 2 godziny. Materiał ten został opisany skrótem „PB – p45 5LOI”.

Material E

Popiół wtórny stanowił materiał do badań uzyskany w wyniku obróbki cieplnej frakcji PB – p45. Obróbka ta polegała na wygrzewaniu w temperaturze 800°C, przez 2 godziny. Materiał ten został opisany skrótem „PB – p45 8LOP”.

Material F

Popiół wtórny uzyskany na skutek wykonanego przesiewania na sicie o wielkości oczka 100 µm, oznaczony został skrótem „PB – 45/100”.

Material G

Popiół wtórny uzyskany na skutek wykonanego przesiewania na sicie o wielkości oczka 200 µm, oznaczony został skrótem „PB – 100/200”.

Material H

Popiół wtórny uzyskany na skutek wykonanego przesiewania na sicie o wielkości oczka 500 µm, oznaczony został skrótem „PB – 200/500”.

7.3. Metodyka badań

Ustalenie warunków cieplno-czasowych oraz składu mieszanin

Na podstawie przeglądu literaturowego ustalono, że w celu uzyskania materiału spienionego nie jest koniecznym stosowanie dużej ilości środka porotwórczego. Przeważnie optymalny dodatek masy zestawu wynosił do 5%. W publikacjach zauważono, że maksymalne temperatury obróbki cieplnej różniły się między sobą. Różnice te wynikały z odmiennego składu chemicznego stosowanych mieszanek. Zestawy zawierające jedynie szkło oraz porofory najczęściej wytwarzano w zakresie temperatury od 800 do 950°C, natomiast te, do których dodawano różnego rodzaju odpady przemysłowe, takie jak popioły, wygrzewano w temperaturze do 1200°C. W celu jej obniżenia stosowano topniki, głównie związki sodu. A. Siddika wraz z pozostałymi autorami pracy przeglądowej [258] podaje, że optymalna ilość dodatków w mieszankach bazujących na szkłe wynosi od około 20 do 40% masy, powyżej tej ilości koniecznym może być zwiększenie temperatury spiekania, ilości środka porotwórczego, topników (dodawanych w celu obniżenia temperatury topnienia wprowadzonych dodatków) oraz stabilizatorów (poprawiają spoiwość powstającej piany). Dodatki te, wprowadzone

w odpowiednich ilościach, mogą także zmniejszyć ilość wymaganego porofora lub w niektórych przypadkach całkowicie z niego zrezygnować. Ponadto zwiększający się procentowy udział masy dodatku odpadów przemysłowych wiązał się przeważnie ze zwiększeniem własności wytrzymałościowych, gęstości pozornej, zmniejszeniem wartości porowatości całkowitej oraz nierównomiernym kształtowaniem się struktury porowatej, oznacza to, że szkła spienione traciły charakter piany, co jest niepożądane z punktu widzenia finalnego produktu. Przyczyną tego może być m.in. obecność nadmiernej ilości fazy krystalicznej, zgodnie z opisaną zależnością w podrozdziale 4.2.2. Można zatem zauważyć, że na etapie projektowania szkieł spienionych, którym jest dobór materiałów, decyduje się o dalszych etapach i kluczowym parametrze procesu wytwarzania metodą proszkową szkieł spienionych, jakim jest temperatura spiekania. Dlatego, podczas projektowania mieszanin do produkcji szkieł spienionych, należy posiadać ugruntowaną wiedzę odnośnie przetwarzanych materiałów, ich zależności od czynników technologicznych takich jak:

1. zakres temperatury przetwórczej dla wybranego surowca – zachowanie szkieletowej budowy pian,
2. szybkość nagrzewania,
3. czas wygrzewania,
4. odpowiednia ilość środka spieniającego,
5. odpowiednia ilość innych dodatków, np. popiołu lotnego.

W celu zweryfikowania tezy niniejszej pracy, określono wpływ składu mieszanin oraz parametrów obróbki cieplnej na zmianę struktury oraz jej wpływu na własności, a zatem poddano walidacji możliwość wytworzenia szkieł spienionych, stąd zrealizowano:

- badania surowców wyjściowych:
 - **material A**, określono własności technologiczne wykonując rozkład wielkości cząstek. Scharakteryzowano skład chemiczny za pomocą metody EDS, metody WD-XRF oraz przeanalizowano skład fazowy, wykorzystując do tego celu technikę XRD. Zbadano gęstość rzeczywistą metodą piknometryczną. Mikroskopia elektronowa wykorzystana została do zobrazowania jego morfologii. Scharakteryzowano także własności cieplne proszku szklanego, opisując zarejestrowane punkty przemian fazowych, za pomocą równoczesnej analizy cieplnej STA wraz z analizą FTIR gazów procesowych oraz

charakterystyczne temperatury topliwości, za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej MWT, na podstawie których wyznaczono krzywą lepkości szkła oraz zakres mięknięcia szkła;

- **materiał B**, określono własności technologiczne wykonując rozkład wielkości cząstek. Scharakteryzowano skład chemiczny za pomocą metody EDS, metody WD-XRF oraz przeanalizowano skład fazowy, jakościowo oraz ilościowo. Zbadano gęstość rzeczywistą metodą piknometryczną. Morfologię materiału zobrazowano z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej. Scharakteryzowano także własności cieplne popiołu lotnego, opisując zarejestrowane punkty przemian fazowych, za pomocą równoczesnej analizy cieplnej STA wraz z analizą FTIR gazów procesowych oraz charakterystyczne temperatury topliwości, za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej MWT. Oznaczono straty prażenia;
 - **materiał D**, scharakteryzowano skład chemiczny za pomocą metody EDS. Zbadano gęstość rzeczywistą metodą piknometryczną. Oznaczono straty prażenia;
 - **materiał E**, scharakteryzowano skład chemiczny za pomocą metody EDS oraz techniką XRD skład fazowy, jakościowo oraz ilościowo. Zbadano gęstość rzeczywistą metodą piknometryczną. Oznaczono straty prażenia;
 - **badania wstępne przygotowanych mieszanin**, celem określenia optymalnego składu oraz warunków cieplno-czasowych:
 - określono wpływu udziału masowego kombinacji materiałów A/C oraz A/C/B, A/C/D, A/C/E oraz warunków cieplno-czasowych na możliwości wytwarzania szkieł spienionych, korzystając w tym celu z pieca laboratoryjnego, wagi oraz narzędzia do optycznej rekonstrukcji 3D. Na podstawie mikroskopii wysokotemperaturowej wyznaczono zakres temperatury, w którym wytworzona piana, z materiałów A/C i A/C/B o udziałach masowych określonych na podstawie analizy rekonstrukcji 3D oraz wizualnej, cechowała się spójnością/stabilnością. Na podstawie wykonanych badań opracowano składy zestawów/mieszanin oraz warunki cieplno-czasowe (temperatura maksymalna/szybkość nagrzewania/czas wygrzewania);
 - **badania wytworzonych szkieł spienionych** na podstawie opracowanych warunków cieplno-czasowych i składów:
-

- o dla wytworzonych mieszanin szkieł spienionych określono wpływ na ich strukturę parametrów cieplno-czasowych, w tym lepkości szkła, metodami mikroskopowymi, takimi jak mikroskopia świetlna, skaningowa oraz transmisyjna, a także badaniom poddano szkielet powstałej piany za pomocą techniki XRD określając skład fazowy, jakościowo oraz ilościowo. Przeanalizowano zarejestrowane punkty przemian fazowych w mieszaninach, za pomocą równoczesnej analizy cieplnej STA. Scharakteryzowano zmiany struktury porowatej pod względem wielkości porów oraz ich sferyczności za pomocą tomografii komputerowej. Ustalono m.in. wpływ lepkości szkła na gęstość pozorną i porowatość oraz wpływ gęstości pozornej na własności wytrzymałościowe oraz dyfuzyjność/przewodność cieplną.

W celu określenia wpływu warunków cieplno-czasowych na możliwość wytwarzania szkieł spienionych, wykonano serię badań dla przygotowanych mieszaniny SO, PB – p45 i gliceryny, z których na podstawie wcześniejszych analiz wytypowano te w proporcjach: 98/1/1%, 96/3/1%, 94/5/1%, 89/10/1%. Uformowane wypraski poddano obróbce cieplnej w temperaturze 800°C, przy zmianie następujących parametrów:

1. szybkość nagrzewania, badano dla następujących wariantów [°C/min.]: 1, 3, 5, 7, 10, 20 oraz dla czasu wygrzewania wynoszącego 30 minut,
2. czas wygrzewania, badano dla następujących wariantów [min.]: 1, 15, 30, 60, 480 oraz dla szybkości nagrzewania 10°C/min.

Ponadto określono wpływ obecności części lotnych w popiele m.in. na gęstość pozorną szkieł spienionych. W tym celu przygotowano zestawy SO, gliceryny oraz PB – p45, który został wygrzany w dwóch temperaturach, określonych za pomocą równoczesnej analizy cieplnej STA. Pierwszą ustalono na wartość 500°C. Temperatura ta znajduje się poniżej temperatury spiekania proszku szklanego i odpowiada za ubytek części lotnych popiołu poniżej jej wartości. Drugą wartość temperatury ustalono na 800°C, gdzie dochodzi do ubytku masy substancji zawartej w popiele, po spieczeniu cząstek SO. Przygotowane wypraski obrabiano cieplnie w temperaturze 800°C przez 30 minut oraz z szybkością nagrzewania 10°C/min.

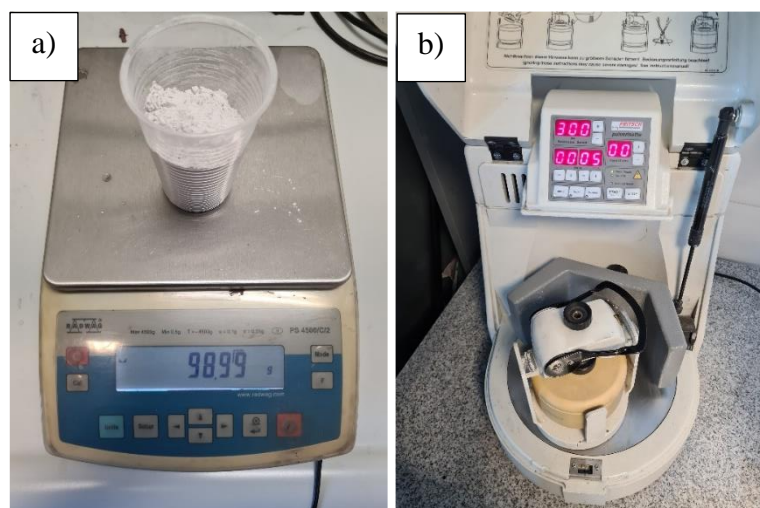
Na podstawie badań wstępnych ustalono, że do dalszych analiz wytworzone zostaną szkła spienione według następujących parametrów oraz proporcji mieszanin:

- maksymalne temperatury wygrzewania: 750, 800 oraz 850°C. Temperatury dobrane dla celów określenia wpływu zmiany lepkości szkła na strukturę porowatą i wybrane własności fizyczne szkieł spienionych,
- szybkość nagrzewania wynosząca 10°C/min,
- czas wygrzewania wynoszący 30 min,
- mieszanin proszku szklanego SO, popiołu lotnego PB – p45 i gliceryny, w proporcjach:
 - 98/1/1%,
 - 96/3/1%,
 - 94/5/1%,
 - 91/8/1% (dla temperatury wygrzewania 800°C),
 - 89/10/1%.

W celu oznaczenia próbek przyjęto następujący sposób opisywania próbek: y-xSKz, gdzie y, jeżeli występuje, odnosi się do temperatury wygrzewania popiołu, wartość: 5 – temperatura 500°C; 8 – temperatura 800°C, x odnosi się do procenta udziału masowego popiołu w mieszance, z – odnosi się do temperatury obróbki cieplnej, dla wartości: 75 – temperatura 750°C; 80 – temperatura 800°C; 85 – temperatura 850°C. Przykład: szkło spienione wytworzone z zestawu nie zawierającego popiołu oraz obrabiane cieplnie w temperaturze 800°C opisane będzie skrótem: 0SK80, natomiast szkło spienione wytworzone z zestawu zawierającego 1% udziału masy popiołu oraz obrabiane cieplnie w temperaturze 800°C opisane będzie skrótem: 1SK80, natomiast dla zestawu zawierającego popiół obrabiany cieplnie, np. w temperaturze 500°C, opis ten będzie następujący: 5-1SK80. Próbkę, dla której określano wytrzymałość na ściskanie bez wykonanej powłoki na ich powierzchni opisano poprzez dodanie oznaczenia „-BP”, np. 5SK80-BP.

Przygotowanie próbek do badań

Proszek szklany, popiół lotny oraz glicerynę odmierzone za pomocą wagi precyzyjnej PS 4500.R2.M firmy Radwag (rys. 15a).



Rys. 15. Urządzenia wykorzystane podczas preparatyki: a) waga precyzyjna PS 4500.R2.M firmy Radwag z odmierzoną porcją proszku szklanego; b) młynek planetarny, wykorzystany do przygotowania mieszanin surowców oraz zmielenia wytworzonych szkieł spienionych celem wyznaczenia gęstości rzeczywistej.

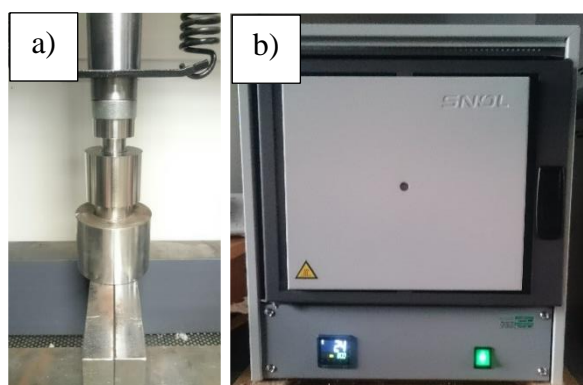


Rys. 16. Pokrywka naczynia mielącego z odmierzoną ilością gliceryny oraz naczynie mielące wypełnione szkłem, przed i po mieszaniu.

Odmierzone materiały odpadowe zhomogenizowano poprzez wymieszanie za pomocą młynka planetarnego Pulverisette 5, firmy Fritsch (rys. 15b). W tym celu naczynie mielące

o pojemności 0,5l, wykonane z tlenku cyrkonu, zostało wypełnione surowcami w ilości 200g oraz mielnikami o średnicy 20mm (tlenek cyrkonu), których masa wynosiła 798g, co przekłada się na stosunek masowy ok. 1:4 (rys. 16). Surowce mieszano przez minutę, w czasie tym urządzenie wykonywało 300 obr/min.

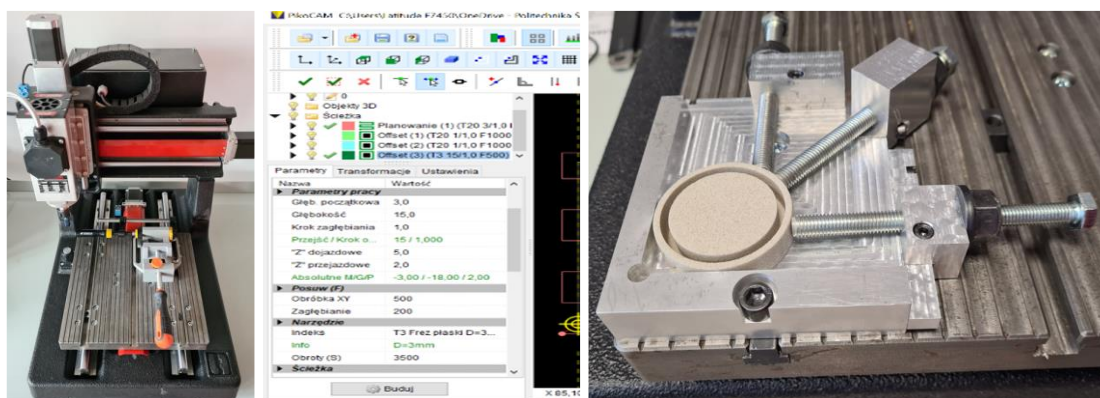
Przygotowane mieszaniny następnie prasowano do postaci walców o średnicy 30 mm (rys. 17a). Do przygotowania wyprasek wykorzystano 10g materiału. Materiały prasowano z siłą około 3 ton, co przekładana się na ciśnienie prasowania wynoszące około 42,5 MPa. Następnie przygotowane wypraski obrabiano cieplnie w piecu muflowym firmy Snol 8,2/1100 LSM01 (rys. 17b), gdzie ułożone zostały na podstawce ceramicznej, na powierzchni której znajdował się środek separujący w postaci sproszkowanego tlenku aluminium.



Rys. 17. a) prasowanie mieszanin za pomocą prasy hydraulicznej, matryca o przekroju kołowym, średnicy wewnętrznej 30 mm; b) piec muflowy firmy Snol 8,2/1100 LSM01, za pomocą którego wytworzono szkła spienione.

Wytworzone pianki szklane obrabiano mechanicznie za pomocą urządzenia CNC Lite 1, firmy LF (rys. 18). W celu wycięcia próbek do badań skorzystano z dedykowanego oprogramowania komputerowego PikoCNC 4.5.1., gdzie w integralnym programie PikoCAM zaprojektowano i wygenerowano G-code, dla wybranych geometrii próbek do badań. Na podstawie podjętych prób, urządzenie zostało wyposażone w pilnik obrotowy walcowy, o średnicy części roboczej wynoszącej 12 mm oraz o średnicy części roboczej wynoszącej 3 mm, odpowiednio: w celu uzyskania przewidzianej wysokości i płasko-równoległych powierzchni czołowych próbek; w celu nadania zaprojektowanego ostatecznego kształtu badanych próbek, poprzez obróbkę wgłębną po ich obwodzie. Zachowanie powtarzalności oraz płasko-równoległości wycinanych próbek zrealizowano poprzez zamocowanie w samodzielnie wykonanym imadle, którego osie współrzędnych były zbieżne z osiami frezarki. Każda próbka do badań została splanowana

obustronnie przed wycięciem docelowej próbki. Ze względu na konieczność przygotowania próbek o różnych wymiarach, wymiary wyciętych próbek sprecyzowano w opisie metodyki badawczej, danego badania. Ponadto wybrane próbki po wycięciu zostały zainkludowane powierzchniowo żywicą epoksydową, poprzez powolne dociśnięcie do odmierzonej porcji żywicy oraz zachowaniu zadanego obciążenia do chwili jej usieciowania. Tak przygotowane próbki badano w celu określenia własności cieplnych oraz wytrzymałościowych.



Rys. 18. Frezarka CNC Lite 1 firmy LF, za pomocą której wycięto próbki do badań, oprogramowanie PikoCAM z zbudowaną ścieżką obróbką oraz samodzielnie wykonane imadło z zamocowaną próbką po zakończonej pracy urządzenia.

Mikroskopia świetlna

Mikroskop stereoskopowy Leica DVM6 Digital microscope wykorzystano w celu makroskopowego przedstawienia różnic w strukturze porowatej. Mikroskop został wyposażony w dyfuzor, celem zredukowania refleksów z powierzchni obserwowanych próbek.

Mikroskopia SEM

Morfologię materiałów wyjściowych oraz wytworzonych na ich bazie produktów oceniono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Zeiss Supra 35. Analiza ta została wykonana na próbkach przeznaczonych do badań wytrzymałości na ściskanie. Do obrazowania topografii materiałów badanych za pomocą SEM wykorzystano sygnał z elektronów wtórnych (SE) oraz wstecznie rozproszonych (BSE). Analizowane próbki cechowały się brakiem przewodności elektrycznej, dlatego ich powierzchnia została pokryta warstwą, której celem było odprowadzenie kumulującego się na powierzchni ładunku elektrycznego. Warstwa ta została

osadzona w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) stopem złoto/pallad lub srebrem, za pomocą urządzenia BAL-TEC SCD 050 sputter coater.

Mikroskopia TEM

Próbkę do badań TEM utarto na mokro (w alkoholu etylowym) w moździerzu agatowym. Powstałą zawiesinę pobrano pipetą i zakroplono do fiolki z alkoholem etylowym. Rozcieńczoną zawiesinę dyspergowano za pomocą ultradźwięków (5 minut). Następnie kropla otrzymanej suspensji została naniesiona na miedzianą siateczkę mikroskopową pokrytą błonką węglową. Po wysuszeniu preparat był oczyszczony z węglowodorów przy pomocy plazmy argonowo-tlenowej w plasma cleanerze i następnie próbkę umieszczono w śluzie urządzenia zamocowaną w uchwycie dwuosiowym. Badania wykonano w wysokorozdzielczym Transmisyjnym Mikroskopie Elektronowym S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI, wyposażonym w system skaningowo-transmisyjny STEM, detektory BF, DF i HAADF, korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, spektrometr dyspersji energii EDS, działo elektronowe o dużej jasności X-FEG. Badania obejmowały obrazowanie w trybie transmisyjnym (TEM-BF, obrazowanie wysokorozdzielcze HRTEM), skanująco-dyfrakcyjnym (STEM-BF, STEM-HAADF), dyfrakcję elektronową z przesłoną selekcyjną SAED oraz badania składu chemicznego z wykorzystaniem spektroskopii dyspersji charakterystycznego promieniowania EDS. Symulację komputerową dyfrakcji elektronowej wykonano za pomocą oprogramowania Crystal Maker.

Rentgenowska mikrotomografia komputerowa (micro-CT)

Obrazowanie struktury porowatej w całej objętości wytworzonych szkieł spienionych wykonano za pomocą mikrotomografu rentgenowskiego. Jest to rodzaj badania nieniszczącego, które wykonano dla materiałów po obróbce cieplnej, czyli przed mechanicznym kształtowaniem do pożądaných wymiarów oraz dla próbek wyciętych, celem pomiaru porowatości. Umożliwiło to ilościowe opisanie struktury wewnętrznej, zbadania morfologii porów oraz wyznaczenie dla nich statystyk (średnia wielkość porów, rozkład wielkości porów). Badania wykonano za pomocą tomografu Nikon XT H 225 ST x2, wyposażonego w stałoodbiciową lampę rentgenowską, cechującą się maksymalnym napięciem katody 225kV i mocy maksymalnej 450W. Badania wykonano przy napięciu przyspieszającym 60kV oraz mocy 10W w celu zachowania maksymalnego kontrastu skanowanego materiału w 16-bitowym zakresie tonalnym. W tomografii wykorzystano wiązkę promieniowania elektromagnetycznego, w zakresie fal

rentgenowskich, emitowaną przez molibdenową, chłodzoną wodą katodę. Materiał katody, materiał filtracyjny oraz parametry emisyjne zostały dobrane w celu zwiększenia kontrastu i szczegółowości uzyskanych obrazów projekcyjnych szklanych pian. Zoptymalizowane parametry lampy rentgenowskiej pozwoliły na uzyskanie obrazów prześwietlenia rejestrowanych na krzemowym detektorze promieniowania rentgenowskiego z naniesioną warstwą CsI:Tl oraz Gd₂O₂S:Tb stanowiącą materiał scyntylacyjny. Detektor promieniowania rejestrował obrazy prześwietlania o rozmiarze 2850 na 2850 pikseli. Pojedyncza projekcja została uzyskana na podstawie ośmiu klatek obrazu na projekcję w celu wyostrzenia detali przy jednoczesnym zmniejszeniu zaszumienia obrazu (stosunek sygnał-szum). Badany materiał został umieszczony na obrotowym stoliku 6-cio osiowego manipulatora w odległości 1055mm od powierzchni detektora. Projekcję rentgenowską uzyskano poprzez obrót badanego materiału o kąt 210° wraz z czasem akwizycji obrazu wynoszącym 125ms na klatkę obrazu. Rekonstrukcji komputerowej obrazu tomograficznego dokonano w stacji komputerowej z zainstalowanym oprogramowaniem CTPro3D firmy Nikon. Trójwymiarowe obrazy oraz analizę struktury porowatej wykonano przy pomocy oprogramowania VolumeGraphics VGStudioMax 2023.2.

Optyczna rekonstrukcja 3D

Optyczna rekonstrukcja 3D wytworzonych pian, przed obróbką ubytkową, wykonana została w celu pomiaru ich objętości oraz na jej podstawie gęstości pozornej. Rekonstrukcje zrealizowano za pomocą urządzenia Shining EinScan Pro HD wyposażonego w stół obrotowy (rys. 19) oraz dedykowanego oprogramowania, w którym oznaczono objętość skanowanych produktów. Technika ta wybrana została z uwagi na jej większą dokładność względem metody Archimedesesa, gdzie na pomiar objętości wpływ ma zastosowane naczynie miarowe (jego wielkość, która powiązana jest z skalą) oraz dokładność uszczelnienia powierzchni oznaczanych próbek. Procentowy przyrost objętości V_e badanych materiałów określono na podstawie wzoru (7.1) [213], natomiast gęstość pozorna obliczona została na podstawie równania (7.10).



Rys. 19. Stanowisko do rekonstrukcji optycznej 3D wytworzonych szkieł spienionych.

$$V_e = \left(\frac{v_f}{v_g} - 1 \right) \times 100\% \quad (7.1)$$

gdzie:

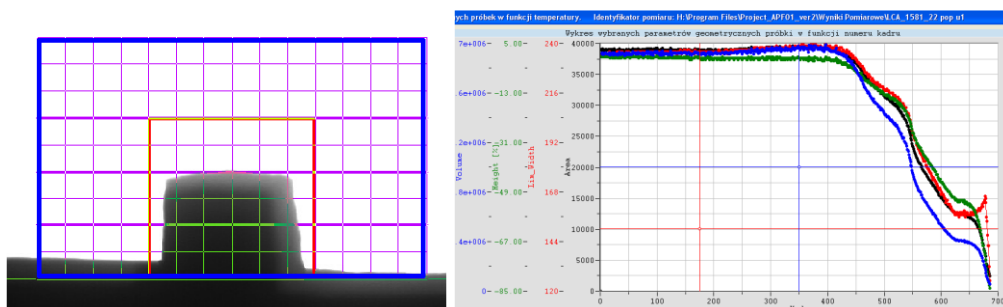
v_f – objętość analizowanego szkła spienionego z serii obrabianej cieplnie w 750/800/850°C,
 v_g – objętość wypraski wykonanej z czystego proszku szklanego (10g), obrabianego cieplnie w temperaturze 750/800/850°C, podstawianej do wzoru w zależności od analizowanej serii.

Mikroskopia wysokotemperaturowa

Analiza charakterystycznych temperatur przemian fazowych, dla materiałów wyjściowych oraz przygotowanych mieszanek – zmienny udział masowy popiołu lotnego względem szkła, wykonana została w oparciu o rejestrowane obrazy próbek, w czasie ich programowego nagrzewania. Na podstawie wykonanej serii obrazów wysokotemperaturowych oznacza się zmiany geometryczne obserwowanej próbki. Badania zrealizowane zostały w Instytucie Technologii Paliw i Energii, w Zabrze, przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego PR-25/1750, firmy ITR oraz dedykowanego oprogramowania komputerowego (rys. 20).

Próbki do badań przygotowano poprzez ręczne sprasowanie w stalowej matrycy, w rezultacie czego uzyskano walce, których średnica oraz wysokość wynosiła około 3 mm. Następnie zostały umieszczone na płytce wykonanej z Al_2O_3 , którą włożono do komory urządzenia pomiarowego. Analizowane próbki obrazowano za pomocą światła monochromatycznego, zapewniając tym samym duży kontrast wykonanych zdjęć. Badanie oraz analiza jego wyników, dla popiołu lotnego, wykonana została wg: normy PN-82 G-04535 [376], normy ISO 21404 [377] oraz procedury technicznej ITPE nr Q/LCA/11/B:2022 [378], gdzie zdefiniowane charakterystyczne temperatury topliwości popiołów – sposoby ich wyznaczania, nieznacznie różnią się między

sobą. Rejestrację obrazów badanej próbki rozpoczęto dla temperatury 600°C, natomiast zakończono dla temperatury 1600°C, gdzie szybkość nagrzewania komory pomiarowej wynosiła 30°C/min do 900°C oraz 10°C/min do zakończenia pomiaru. Badanie wykonano w atmosferze utleniającej.



Rys. 20. Widok okna programu Procejt APF-01, a) siatka wraz z wyznaczonym obszarem pomiarowym, b) punktów pomiarowych, dla wybranych zmiennych geometrycznych.

Natomiast proszek szklany oraz mieszaniny: szkła z gliceryna (99/1%), szklano-popiołowe z dodatkiem gliceryny (98/1/1, 96/3/1, 94/5/1%, 91/8/1%, 89/10/1%) badano w zakresie temperatury od 300°C do 1200°C, z szybkością nagrzewania 10°C/min. oraz w atmosferze utleniającej. Sekwencje obrazów rejestrowano z częstotliwością 1/6 Hz, wyznaczając m.in. względną wartość zmiany objętości, wysokości, szerokości oraz na ich podstawie charakterystyczne temperatury. Wyróżnić można kilka sposobów ich wyznaczania, opisanych między innymi w przytoczonych powyżej normach [376, 377], oraz w publikacjach [73, 379–381], gdzie wyznacza się je obserwacyjnie, matematycznie lub na podstawie krzywych opisujących zmiany geometryczne badanych próbek. W niniejszej pracy przyjęto, że temperatura:

- „początku spiekania” (T_{SP}) – odnosi się do temperatury, w której wymiary próbki zaczynają zmniejszać się, lecz jej krawędzie pozostają ostre [166], wyznaczona została na podstawie wykresu zależności $\rho(T) = \frac{h_i}{A_i^2} * 100\%$ (gdzie: h_i – wysokość próbki w danej temperaturze, A_i – względna wartość pola powierzchni (A/A_0)), który określa stopień zagęszczenia badanej próbki. Temperatura początku spiekania została przyjęta jako wartość średnia, początkowego zakresu 10% zmiany wartości zagęszczenia $\rho(T)$, którą zaokrąglono do jedności [381];
- „końca spiekania” (T_{SK}) – odnosi się do temperatury, w której wymiary próbki zmniejszają się maksymalnie, lecz jej krawędzie pozostają ostre [166], wyznaczona

została na podstawie wykresu zależności $\rho(T) = \frac{h_i}{A_i^2} * 100\%$ (gdzie: h_i – wysokość próbki w danej temperaturze, A_i – względna wartość pola powierzchni (A/A_0)), który określa stopień zagęszczenia badanej próbki. Temperatura końca spiekania została przyjęta jako wartość średnia, końcowego zakresu 10% zmiany wartości zagęszczenia $\rho(T)$, którą zaokrąglono do jedności [381];

- „mięknienia” (T_M) – odnosi się do temperatury, w której zmianie kształtu ulegają naroża badanej próbki, zaokrąglają się lub próbka zaczyna puchnąć/bąbelkować bez wyraźnego zaokrąglenia krawędzi [377], wyznaczona została na podstawie wykresu zależności $f(T) = \frac{m_i}{m_0} * 100\%$ (gdzie: m_i – maksymalna szerokość próbki w danej temperaturze, m_0 – anagogenicznie, w temperaturze początkowej) [73] oraz analizy opartej o pomiar zmiany kąta naroża górnego, lewego i prawego, gdzie zmiana jego wartości o 10% uznana została jako temperatura mięknienia [381];
- „kuli” (T_K) – odnosi się do temperatury, w której obserwowane pole powierzchni próbki zmienia swój kształt do postaci odzwierciedlającej kulę [237], wartość wyznaczona na podstawie wskaźników kształtu kuli (oprogramowanie komputerowe), m.in. odchylenia standardowego promienia rozwinięcia biegunowego konturu próbki względem środka próbki, który zlokalizowany jest w pobliżu wartości minimum wskaźnika;
- „topienia” (T_T) – odnosi się do temperatury, w której próbka zmienia swój kształt formując półkulę, jest to temperatura umowna, gdyż szkło topi się w pewnym zakresie temperaturowym [73], wartość wyznaczona na podstawie wskaźnika kształtu półkuli (oprogramowanie komputerowe) – odchylenia standardowego promienia rozwinięcia biegunowego konturu próbki względem środka podstawy próbki, zlokalizowany jest w pobliżu wartości minimum wskaźnika;
- „płynięcia” (T_P) – odnosi się do temperatury, w której próbka rozlewa się [73], w punkcie tym próbka cechuje się wysokością wynoszącą 1/3 wartości próbki w punkcie „topienia” [381];
- „objętości maksymalnej (V_{MAX})” – odnosi się do temperatury, w której obliczona za pomocą oprogramowania komputerowego objętość próbki osiąga wartość maksymalną, w całym zakresie badania,
- „zakres mięknienia” – odnosi się do przedziału pomiędzy temperaturą mięknienia, a temperaturą topnienia ($\Delta T = T_T - T_M$), których wartość lepkości wynosi odpowiednio $\log \eta = 6,3$ oraz $\log \eta = 3,4$ [73].

Na podstawie analizy składu chemicznego szkła obliczono teoretyczne wartości temperatury, dla następujących wartości lepkości: 10^{13} , 10^{12} , 10^{11} , 10^{10} , 10^9 , 10^8 , 10^7 , $10^{6.5}$, 10^5 , 10^4 , 10^3 dPas. W tym celu posłużono się wielomianem Tuszyńskiego (7.2), przy czym należy podkreślić, że metoda ta obarczona jest błędem [73]. Obliczenia umożliwiły wyznaczenie krzywej lepkości oraz stałych zależnych równania Vogela-Fulchera-Tammanna (7.3) (możliwość obliczenia lepkości w zakresie od $\log \eta = 2 \div 13$ dPas) [73, 382].

$$T = A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_3 + A_4x_4 + A_5x_5 \quad (7.2)$$

gdzie:

A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 – współczynniki obliczeniowe [73],

x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 – udział masowy tlenku, wyrażony w [%], odpowiednio: $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}$.

Wyznaczoną na podstawie wielomianu Tuszyńskiego krzywą lepkości, zgodnie z równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna VFT (7.3), zestawiono z krzywą lepkości obliczoną na podstawie stałych punktów wiskozymetrycznych. Do jej wykreślenia wykorzystano wybrane trzy charakterystyczne temperatury topliwości szkła, którym przypisano wartość lepkości zgodnie z M.J. Pascual [381], dla uśrednionych wartości temperatury.

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (7.3)$$

gdzie:

η – współczynnik lepkości [dPas],

A, B, T_0 – stałe zależne od składu chemicznego,

T – temperatura [°C].

Współczynniki lepkości $\log \eta_1, \log \eta_2, \log \eta_3$ w równaniach stałych T_0 (7.4), B (7.5) oraz A (7.6), dla krzywej lepkości obliczanej za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej, wynoszą: $T_1 - \log \eta_1 = 9,1$, $T_2 - \log \eta_2 = 6,3$, $T_3 - \log \eta_3 = 4,1$, gdzie T_1 – temperatura początku spiekania, T_2 – temperatura mięknięcia, T_3 – temperatura topnienia.

$$T_0 = \frac{T_1 \log \eta_1 - T_3 \log \eta_3 + (T_2 \log \eta_2 - T_1 \log \eta_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{\log \eta_1 - \log \eta_3 - (\log \eta_1 - \log \eta_2) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad (7.4)$$

$$A = \frac{T_2 \log \eta_2 - T_1 \log \eta_1 + T_0 (\log \eta_1 - \log \eta_2)}{T_2 - T_1} \quad (7.5)$$

$$B = (T_1 - T_0) (\log \eta_1 - A) \quad (7.6)$$

Analiza składu chemicznego i fazowego EDS, XRF, XRD

Jakościowe oraz ilościowe badania składu chemicznego wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w UltraDry EDS Detector (metoda spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii), firmy Thermo Scientific. Badania EDS wykonano przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Frakcje popiołu lotnego powyżej 45 μm badano po uprzednim ich zmieleniu w młynku planetarnym Pulverisette 5, firmy Fritsch, gdzie czas mielenia dla każdej przygotowanej próbki wynosił 10 minut. Ponadto, analizie składu chemicznego poddano także frakcję popiołu lotnego poniżej 45 μm , dla której oznaczono straty prażenia w temperaturze 500 i 800°C. Próbki następnie uformowano do postaci wałków, o grubości zapewniającej brak wzbudzenia energetycznego podłoża, na którym zostały umieszczone. Dla każdej wykonano co najmniej 3 pomiary, w losowo wybranych obszarach.

Analizę składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali (WD-XRF) wykonano w (1) Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych (Sieć Badawcza Łukasiewicz), w Gliwicach, wg PN-EN ISO 12677: 2011 [383] oraz (2) Instytucie Technologii Paliw i Energii, w Zabrze, wg ISO 13605:2018-10 [384]. Próbki do badań przygotowano poprzez ich wyprażenie: dla popiołu lotnego odpowiednio w temperaturze (1) 1025°C oraz (2) 600°C; dla proszku szklanego (1) w 850°C oraz (2) bez prażenia. Wyprażone do stałej masy próbki stapiane były z komercyjnie dostępną (1)/(2) mieszaniną czteroboranu litu, metaboranu litu i bromku litu (66,67%, 32,83% i 0,5%) o czystości topnika do XRF. Stosunek wagowy próbki do topnika wynosił (1) 1:9 oraz (2) 1:10. Próbki do analizy przygotowywane były metodą stapiania w celu dekompozycji ich struktury mineralogicznej i ziarnistej (wytopienie szkła). Tak przygotowane próbki mierzono przy użyciu spektrometru (1) PANalytical MagiX PW2424 oraz (2) Thermo Scientific ARL Optim'X. Analiza półilościowa (1) wykonana została metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) przy użyciu spektrometru PANalytical MagiX PW2424, gdzie oznaczono takie pierwiastki jak: chlor, cynk, rubid, stront oraz bar, na próbkach proszkowych prasowanych z celulozą w stosunku 1:3 z użyciem kalibracji IQ+ dostarczanej przez firmę PANalytical razem ze spektrometrem. Zawartość chloru (2) oznaczono także wg normy PN-G-04534:1999 [385], metodą miareczkowania potencjometrycznego, gdzie titrantem był roztwór mianowany azotanu srebra.

Zawartość węgla i siarki oznaczano przy użyciu analizatora siarki i węgla firmy Leco SC 144 DR z piecem oporowym (1). Do próbki dodawano pięciotlenku wanadu i spalano ją

w temperaturze 1350°C, w strumieniu tlenu. Zawartość CO₂ i SO₂ w powstałym gazie oznaczana była poprzez pomiar absorpcji promieniowania podczerwonego.

Na podstawie składu tlenkowego popiołów oraz równań (7.7), (7.8) i (7.9), do których podstawiono wartości procentowe tlenków, dla każdej z frakcji obliczono wartość wyróżnika R – modułu popiołu, który wyraża iloraz sumy składników SiO₂ oraz Al₂O₃ do sumy udziałów składników CaO, MgO i Fe₂O₃, wartość modułu glinowo-krzemowego M oraz wartość modułu wapniowo-magnezowo-żelazowego K [344, 386]. Moduły popiołu mogą być użytecznym narzędziem do oceny wpływu danego popiołu, na własności materiału wytworzonego przy ich użyciu. Wynik obliczeń modułu popiołu R , porównano do podziału przedstawionego w publikacji [365], który przedstawiono w rozdziale 2.1, niniejszej pracy.

$$R = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO + Fe_2O_3} \quad (7.7)$$

Jeżeli iloraz będzie mniejszy od jedności, wówczas można mówić, że popiół jest zasadowy, w odwrotnej sytuacji, popiół będzie mieć charakter kwasowy. Wyróżnik ten określa jakie pH będzie miała woda, gdy będzie miała kontakt z danym popiołem (kwaśny, obojętny, zasadowy) [344].

$$M = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (7.8)$$

$$K = \frac{(CaO + MgO) - Fe_2O_3}{CaO + MgO + Fe_2O_3} \quad (7.9)$$

Wzrost modułu M i K oznacza, że dany popiół cechować będzie się większą zawartością glinu oraz tlenków wapnia i tlenków magnezu [386]. Ponadto określono klasy badanych popiołów lotnych zgodnie z metodyką S. Vassileva [365].

Surowce wykorzystane do wytworzenia szkieł spienionych oraz popiół lotny wygrzany w temperaturze 800°C scharakteryzowano pod względem składu fazowego, zarówno jakościowo, jak i ilościowo. Próbki do badań, z wytworzonych szkieł spienionych, przygotowano poprzez pokruszenie w moździerzu porcelanowym, po czym pobrano odmierzoną na wadze laboratoryjnej część materiału, która została zhomogenizowana (utarta) w moździerzu agatowym na mokro (aceton) wraz z 15 % wagowymi fluorytu (CaF₂). Fluoryt dodano do badanych próbek jako materiał referencyjny o znanej ilości masowej – tzw. metoda wzorca wewnętrznego. Badania zrealizowane zostały w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, w Zabrze. Analizy te wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego

D8 Advance firmy Bruker AXS, realizowane w zakresie kątowym wynoszącym od 5° do $80^\circ 2\theta$, gdzie krok pomiarowy wynosił $0,02^\circ$, natomiast czas ekspozycji na krok ustalono na 1,5s. Aparatura badawcza wyposażona była w lampę o anodzie miedzianej (40 mA, 40 kV), o długości fali $\text{Cu-K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$. Analizę otrzymanych dyfraktogramów wykonano korzystając z oprogramowania DIFFRAC.EVA, gdzie do scharakteryzowania zarejestrowanych refleksów wykorzystano karty identyfikacyjne z bazy danych ICDD, a także wyniki pomiarów składu chemicznego analizowanych surowców, otrzymanych za pomocą niezależnej techniki analizy instrumentalnej. Udział fazy amorficznej oraz udziały poszczególnych faz krystalicznych wyznaczono metodą Rietvelde w programie TOPAS 6.

Analiza sitowa

Analiza sitowa została wykonana za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej firmy Multiserw typu LPzE-3e, o średnicy sita 30 cm oraz wytrząsarki firmy Haver&Boecker EML 200 digital plus (rys. 21). Sita do analizy dobrano tak, aby ilość oczek z każdym kolejnym sitem co najmniej podwajała się. Próbki materiału przed badaniem zostały wysuszone w suszarce laboratoryjnej.



Rys. 21. Wytrząsarki laboratoryjne, odpowiednio, firmy Multiserw o średnicy sita 30 cm oraz firmy Haver&Boecker EML 200 digital plus o średnicy sita 20 cm.

Pomiar gęstości i porowatości

Pomiary gęstości rzeczywistej ρ_s proszkowych surowców oraz gęstości piknometrycznej ρ_k , wykonano za pomocą piknometru helowego AccuPyc II 1349 Micromeritics (rys. 22).

Urządzenie zostało wyposażone w komorę pomiarową o pojemności 3,5 cm³. Celem uzyskania możliwie dokładnego wyniku, urządzenie wykonało w sekwencji 5 pomiarów, dla każdego analizowanego materiału. Na ich podstawie obliczono wartość średnią, którą następnie wykorzystano do obliczeń. Przed pomiarem analizowane próbki zostały wysuszone w suszarce laboratoryjnej. Wybrane frakcje popiołów lotnych, powyżej 45 μm, przygotowano do analizy poprzez ich zmielenie w młynku planetarnym Pulverisette 5, firmy Fritsch, gdzie czas mielenia dla każdej przygotowanej próbki wynosił 10 minut. Ponadto, gęstość rzeczywistą oznaczono także dla frakcji popiołu lotnego poniżej 45 μm, dla której oznaczono straty prażenia w temperaturze 500 i 800°C. W celu wyznaczenia gęstości rzeczywistej wytworzonych materiałów spienionych, pianki zostały skruszone w moździerzu, po czym uzyskany proszek został przełożony do naczynia mielącego o pojemności 0,5l, wykonanego z tlenku cyrkonu i następnie mielony był w młynku planetarnym Pulverisette 5 przez 10 minut, z 300 obr/min. Czynność ta została wykonana celem zapewnienia możliwie jak największej dokładności obliczeń porowatości całkowitej analizowanych próbek.



Rys. 22. Piknometr helowy AccuPyc II 1349 Micromeritics.

Gęstość pozorna (geometryczna) ρ_o obliczona została na podstawie stosunku masy suchego materiału porowatego m oraz jego objętości V (7.10) [129]. Podstawiona objętość do wzoru została obliczona na podstawie zaprojektowanej geometrii badanych próbek, które to posiadały kształt walców o średnicy 15mm oraz wysokości 10 mm, gdzie objętość V wynosiła 1,76625 cm³. Walce te zostały wycięte z materiałów spienionych za pomocą frezarki CNC. Następnie przygotowane próbki zważono za pomocą wagi analitycznej Radwag AS 220.R2, z dokładnością do 4 miejsc po przecinku.

$$\rho_o = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (7.10)$$

W celu obliczenia porowatości całkowitej V_p , wytworzonych materiałów, skorzystano z wzoru (7.11) [129].

$$V_p = 1 - \frac{\rho_o}{\rho_s} [\%] \quad (7.11)$$

gdzie: ρ_o – gęstość pozorna, ρ_s – gęstość rzeczywista.

Porowatość otwarta V_{ef} (efektywna), czyli taka, która umożliwia spenetrowanie przez ciecz lub gaz materiału do jego wnętrza, została obliczona na podstawie wzoru (7.12) [129]. W tym celu dla wyciętych walców wyznaczono gęstości piknometryczne ρ_k , tj. gęstości szkieletu, który zawiera pory zamknięte.

$$V_{ef} = 1 - \frac{\rho_o}{\rho_k} [\%] \quad (7.12)$$

Porowatość zamkniętą V_z , określono na podstawie różnicy objętości całkowitej względem porowatości otwartej. Należy zauważyć, że obliczone wartości porowatości otwartej oraz zamkniętej nie są wartościami znormalizowanymi.

Pomiar rozkładu wielkości cząstek

Analizę rozkładu wielkości cząstek wykonano za pomocą urządzenia firmy Fritsch, model Analysette 22 MicroTec plus, który do pomiaru wykorzystuje zjawisko dyfrakcji laserowej, gdzie źródłem promieniowania elektromagnetycznego są dwa lasery półprzewodnikowe, o długości fali $\lambda = 532$ nm oraz $\lambda = 940$ nm. Urządzenie dysponuje zakresem pomiarowym od 0,08 do 2000 μm , a podany rozkład wielkości cząstek dotyczy średnicy zastępczej ziarna. Pomiar wykonano dla popiołu lotnego wybranych frakcji oraz dla proszku szklanego przeznaczonego do wytworzenia szkieł spienionych. Badania rozkładu wielkości cząstek wykonano metodą mokrą. Porcja badanego materiału została podana do komory wypełnionej wodą destylowaną, gdzie za pomocą ultradźwięków została zhomogenizowana i przetransportowana układem do celi pomiarowej wyposażonej w lasery. Dla każdej próbki zostało wykonanych 5 w sekwencji pomiarów. Między każdym pomiarem badany materiał dyspergowano, za pomocą ultradźwięków, przez 5 sekund, jak i w trakcie samego badania.

Pomiar własności cieplnych – przemian fazowych i strukturalnych

Badania własności cieplnych, przemian fazowych i strukturalnych szkła, dla popiołów lotnych w stanie wyjściowym oraz mieszanek przygotowanych do wytworzenia szkieł spienionych,

wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych (Sieć Badawcza Łukasiewicz) w Gliwicach, gdzie badania zrealizowano metodą różnicowej analizy cieplnej za pomocą równoczesnego analizatora cieplnego STA 449F3 NETZSCH, w zakresie temperatury od 30 do 1150°C, szybkością grzania 10°C/min. oraz w atmosferze argonu. Natomiast badanie w atmosferze powietrza, dla próbki popiołu lotnego z tożsamymi parametrami zostało zrealizowane w Zespole Kotłów i Wytwornic Pary, wchodzącego w skład Katedry Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej. Pomiar metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej wykonano przy użyciu równoczesnego analizatora cieplnego STA Setaram Labsys.

Badania surowców wyjściowych pod kątem emitowanych gazów, podczas obróbki cieplnej, wykonano w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych (Sieć Badawcza Łukasiewicz) w Gliwicach, korzystając z równoczesnego analizatora cieplnego STA 409 PC firmy NETZSCH. Próbkę popiołu lotnego ogrzewano od temperatury 40°C do 1450°C, natomiast próbkę szkła do temperatury 860°C, w atmosferze powietrza. Szybkość nagrzewania wynosiła 20°C/min. Badania realizowano w tyglach wykonanych z Al₂O₃.

Równoczesna analiza cieplna jest komplementarną techniką badawczą względem rentgenowskiej analizy fazowej, za pomocą której można rejestrować zmiany zachodzące podczas obróbki cieplnej w rozpatrywanych materiałach, umożliwiając m.in. potwierdzenie procesu krystalizacji szkła oraz obecności rozwiązanych faz krystalicznych w popiele lotnym.

Straty prażenia (LOI) oznaczono dla PB – p45, PB – 45/100, PB – 100/200, PB – 200/500, na podstawie normy ASTM D7348-13 [387]. Wstępnie wysuszoną próbkę umieszczono we wyprażonym tyglu ceramicznym, w ilości około 1g, i następnie wygrzewano w temperaturze 500 (tylko dla PB – p45) i 800°C, przez 2 godziny. Próbkę włożono do zimnego pieca, który do zadanej temperatury nagrzewał się z szybkością 10°C/min.

Badanie własności mechanicznych

Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 (rys. 23). Urządzenie wyposażono w płasko-równoległe płyty, gdzie górna płyta posiada swobodę ruchu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku badania. W celu ustalenia parametrów badania sprawdzono obecny stan normatywny. Norma dotycząca wyrobów ze szkła piankowego (CG) produkowanym fabrycznie PN-EN 13167+A1, odsyła czytelnika do normy „Określenie zachowania przy ściskaniu” PN-EN 826:1996 – załącznik A. Przytoczona norma jak i ów załącznik, wprowadza następujące wymagania względem badania wytrzymałości CG [140, 388]:

- maszyna wytrzymałościowa powinna być wyposażona w złącze kulkowe, które przymocowane jest do jednej z płyt,
- próbka do badań powinna stanowić ćwierć płaszczyzny oryginalnej pełnowymiarowej płyty, a dwie krawędzie powinny być oryginalne, zatem wymiary próbki powinny wynosić np. 300 x 225 mm, natomiast jeżeli jest to niemożliwe to próbka powinna być pobrana z którejkolwiek z czterech równych ćwiartek płyty, a jej wymiar powinny wynosić 200 x 200 mm, grubość próbki powinna być równa grubości płyty pełnowymiarowej, gdzie wartość ta przeważnie mieści się w przedziale między 40, a 140 mm [389],
- szerokość próbek nie powinna być mniejsza od ich grubości,
- tolerancja równoległości i płaskości pomiędzy obiema powierzchniami czołowymi nie powinna być większa niż 0,5% boku próbki, maksymalnie 0,5 mm, jeżeli grubość próbki jest mniejsza od 20 mm, dokładność pomiaru może ulec zmniejszeniu,
- z każdej płyty pobiera się tylko jedną próbkę,
- powierzchnie próbek do badań powinny być równoległe i płaskie,
- celem wygładzenia powierzchni nośnych, na próbki należy nałożyć warstwę gorącego asfaltu R 85/25, w kąpeli asfaltowej podgrzanej do temperatury 170°C, tak aby pokryła, z niewielkim nadmiarem, całą strukturę powierzchni, jeżeli po nałożeniu asfaltu powierzchnia nie jest wystarczająco płaska, to należy pokryć ją warstwą tynku o grubości 2±1 mm, procedura ta, sprawia, że niemożliwym jest określenie odkształcenia względnego, alternatywnym sposobem jej określenia jest zaznaczenie punktów odniesienia na brzegach próbki, a następnie zmierzenia ich względnego odkształcenia,
- w celu klimatyzowania próbek, należy przechowywać je przez okres co najmniej 6 godzin w temperaturze 23 ± 5°C,
- próbki należy umieścić na płycie urządzenia tak, aby znajdowała się w jej środku, a kierunek siły działający na nią był zgodny z kierunkiem działania siły w przewidywanym zastosowaniu końcowym,
- po umieszczeniu próbki między dwoma płytami, należy ją wstępnie obciążyć naprężeniem o wartości 250 Pa, jeżeli wystąpi znaczne obciążenie należy wartość tą zmniejszyć do 50 Pa,
- prędkość przesuwania się ruchomej płyty, maszyny wytrzymałościowej, powinna wynosić $d/100$ na minutę z tolerancją ±25%, gdzie d jest grubością w milimetrach,

- badanie prowadzi się do momentu ugięcia próbki – znaczny spadek obciążenia i głośny trzask lub aż zostanie osiągnięte 10% odkształcenia względnego, które pozwala na uzyskanie naprężenia ściskającego przy wartości 10% odkształcenia względnego,
- należy rejestrować krzywą siła-odkształcenie,
- do badań należy użyć co najmniej 4 próbek.

Norma PN-EN 826 podaje, że wytrzymałość na ściskanie, wyrażoną w kilopaskalach, należy obliczyć stosując następujące równanie (7.13):

$$\sigma_m = 10^3 \times \frac{F_m}{A_0}, [MPa] \quad (7.13)$$

gdzie:

F_m – siła maksymalna, [N],

A_0 – powierzchnia początkowa przekroju poprzecznego próbki, [mm²].

Natomiast odkształcenie względne, wyrażone w procentach, za pomocą równania (7.14):

$$\varepsilon_m = \frac{X_m}{d_0} \times 100, [\%] \quad (7.14)$$

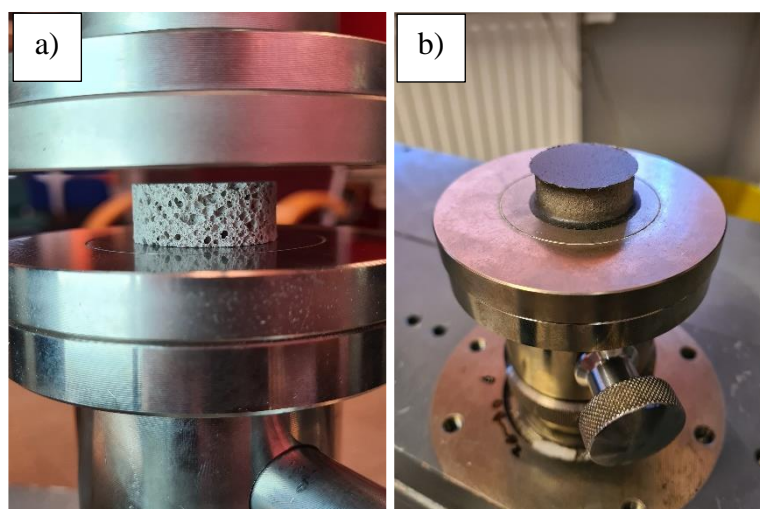
gdzie:

X_m – odkształcenie odpowiadające maksymalnej osiągniętej sile, [mm],

d_0 – grubość początkowa próbki, [mm].

Ze względu na fakt, że norma PN-EN 13167+A1 dedykowana jest wyrobom fabrycznym, których wymiary w skali laboratoryjnej są trudne do osiągnięcia, konieczna jest zmiana opisanych powyżej parametrów badania. Dlatego wymiary próbek do badań zostały zmniejszone oraz nie pokrywano ich warstwą asfaltu. Założono, że kształt próbek powinny nawiązywać do założeń normowych. Stąd, za pomocą frezarki CNC wycięto walcowe próbki, których wysokość była mniejsza od ich średnicy, odpowiednio 12x30 mm, zapewniając optymalną ilość porów w całej objętości próbki [390]. Próbki umieszczono na płycie maszyny wytrzymałościowej tak, aby kierunek siły działający na nią był zgodny z kierunkiem prasowania, podczas ich wytwarzania. Badania wykonano dla prędkości odkształcenia wynoszącej 1 mm/min. Podczas badania zachowano swobodę ruchu górnej płyty z przegubem kulowym, w celu jej samoregulacji względem płaszczyzny badanej próbki. Badano serie składające się z 4 próbek.

Na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego przyjęto, że badane próbki nie będą pokrywane wyrównującą warstwą asfaltu, gdyż w przeważającej większości publikacji autorzy nie ingerowali w strefę powierzchniową próbek. Jednakże, w trakcie wykonanych badań wstępnych zauważono, że materiały te wykruszają się w miejscu styku z górną płytą pomiarową.



Rys. 23. Maszyna wytrzymałościowa Zwick/Roell Z020 za pomocą której określono wytrzymałość na ściskanie wytworzonych szkieł spienionych: a) próbka bez modyfikacji sfery powierzchniowej; b) próbka modyfikowana powierzchniowo za pomocą żywicy.

Zgodnie z [391] prowadzi to do błędów pomiarowych, gdyż próbka ulega przedwczesnemu uszkodzeniu, w konsekwencji zaniżona jest faktyczna wytrzymałość na ściskanie. Nie mniej istotnym jest także brak ustandaryzowanych wymiarów badanych próbek, sposobu ich przygotowania do badań (ważnym jest zachowanie płasko-równoległości powierzchni obciążanych próbek) oraz prędkości badania ściskającego. W celu przedstawienia zdiagnozowanego problemu, w tabeli 8 zestawiono takie parametry, jak: wymiary próbek, sposób ich wycięcia lub przygotowania do założonych wymiarów, modyfikacja powierzchni równoległych, które przenoszą przyłożoną siłę przez płyty maszyny wytrzymałościowej oraz prędkość badania wyrażoną w mm/min. Dlatego, w nawiązaniu do zaleceń przedstawionych w normie PN-EN 826:1996 – załącznik A [388], postanowiono zainkludować strefę powierzchniową próbki z wykorzystaniem żywicy epoksydowej, w celu jej ustabilizowania, zabezpieczenia krawędzi odsłoniętych porów przed wykruszaniem ich ścianek. Wykonane badania wytrzymałościowe próbek zainkludowanych porównano z badaniami wykonanymi dla próbek pozbawionych tejże warstwy (dla każdego z oznaczanych rodzajów szkieł spienionych wykonano jeden pomiar wytrzymałości na ściskanie).

Tabela 8. Preparatyka oraz parametry badania, dla pomiaru wytrzymałości na ściskanie, w wybranych publikacjach naukowych.

Wymiary próbki a*b*h (r*h) [mm]	Preparatyka	Modyfikacja powierzchni ścispanych	Prędkość badania [mm/min.]	Ref.
8x8x3	-	-	1	[141]
(50x-)	Papier ścierny	-	1,3	[145]
10x10x10	-	-	100	[146]
(10x-)	-	-	1	[147]
(30x10)	-	-	1	[148]
(30x10)	-	-	1	[153]
20x20x20	-	-	-	[154]
20x20x20	-	-	2	[156]
(14x8)	Brzeszczot, papier ścierny	-	0,5	[155]
(25x5)	-	-	1	[158]
-	-	-	1,5	[150]
15x15x10	-	-	2	[159]
5x5x12,5	-	-	2	[160]
30x30x30	-	-	0,5	[166]
-	-	Dolna i górna powierzchnia pokryta warstwą kleju mineralnego o grubości 1 mm	0,5	[171]
Sześciany o boku 10 – 12	Brzeszczot, papier ścierny	-	5	[192]
30x30x30	Struers Secotom-10	Warstwa gumy	0,5	[193]
32x32x24	-	Warstwa gąbki	0,5	[195]
(20x7)	Brzeszczot, papier ścierny	-	2	[196]
8x8x3	papier ścierny	-	1	[197]
(30x30)	-	-	0,5	[198]
30x30x30	Struers Secotom-10	-	0,5	[199]
12,5x5x5	-	-	1	[233]
10x10x10	-	-	0,5	[229]
-	-	-	1	[220]

Badanie dyfuzyjności cieplnej

Pomiary dyfuzyjności cieplnej próbek szkieł spienionych wykonano, stosując metodę Parkera [392], która stanowi standardową metodę pomiaru dyfuzyjności cieplnej i przedstawiona jest m.in. w normie ASTM E1461-13 [393]. Metoda ta polega na krótkotrwałym (impulsowym) nagrzewaniu czołowej powierzchni próbki, przy jednoczesnej rejestracji zmian temperatury

w czasie na powierzchni przeciwległej. Zgodnie z procedurą, uzyskane wykresy (charakterystyki czasowo-temperaturowe) przekształcano do postaci bezwymiarowej i wyznaczono wartości czasu połówkowego $t_{0,5}$, na podstawie którego obliczano wartości dyfuzyjności cieplnej α , zgodnie z równaniem (7.15) stosowanym dla jednorodnego nagrzewania czołowej powierzchni próbki i dla jednokierunkowego przepływu ciepła [392].

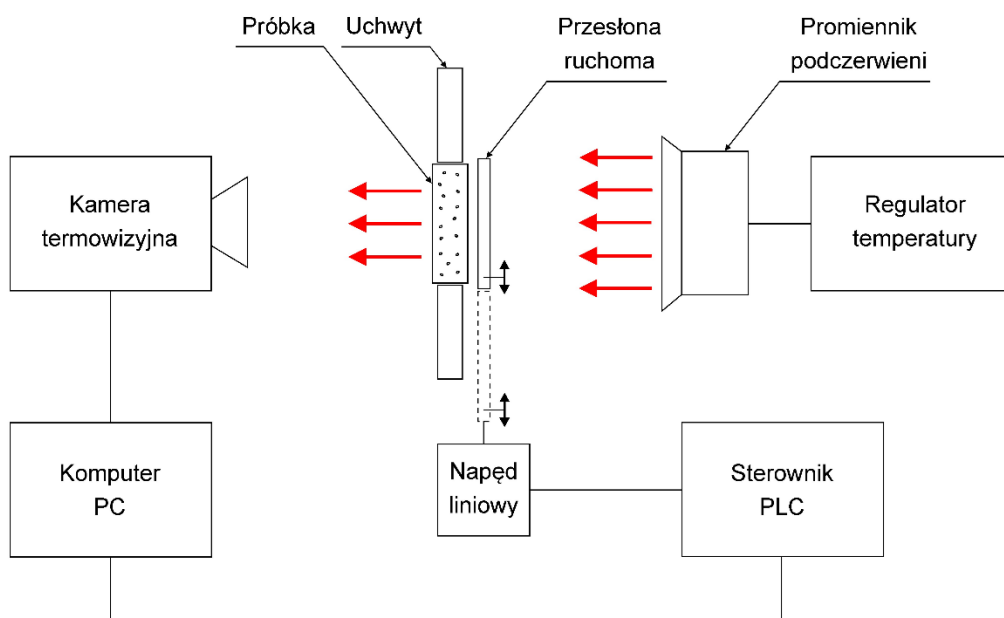
$$\alpha = 1,37 * \frac{L^2}{\pi^2 * t_{0,5}}, \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (7.15)$$

gdzie:

L – grubość próbki [m],

$t_{0,5}$ – czas potrzebny do nagrzania się powierzchni przeciwległej względem powierzchni nagrzewanej do połowy temperatury maksymalnej [s].

Badania według opisanej procedury zrealizowano na laboratoryjnym stanowisku badawczym opracowanym przez autora [394]. Schemat zastosowanego układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 24, natomiast w tabeli 9 przedstawiono wymiary badanych próbek wraz z technikami badawczymi, które użyto do określenia dyfuzyjności/przewodności cieplnej szkieł spienionych, w zacytowanych publikacjach.



Rys. 24. Schemat układu pomiarowego do wyznaczenia dyfuzyjności cieplnej metodą termografii aktywnej (opracowano na podstawie [394]).

Należy mieć na uwadze, że do poprawnego zmierzenia wartości dyfuzyjności cieplnej niezbędnym jest, aby badany materiał cechował się relatywnie niewielką grubością. Grubość ta

istotna jest ze względu na konieczność uzyskania jednowymiarowego przepływu ciepła przez badany materiał, co w przypadku materiałów porowatych może być problematyczne, ponieważ pory te wymuszają będą zwiększanie grubości badanych materiałów, celem zachowania ich charakterystycznych cech struktury, w całej objętości badanego materiału [395].

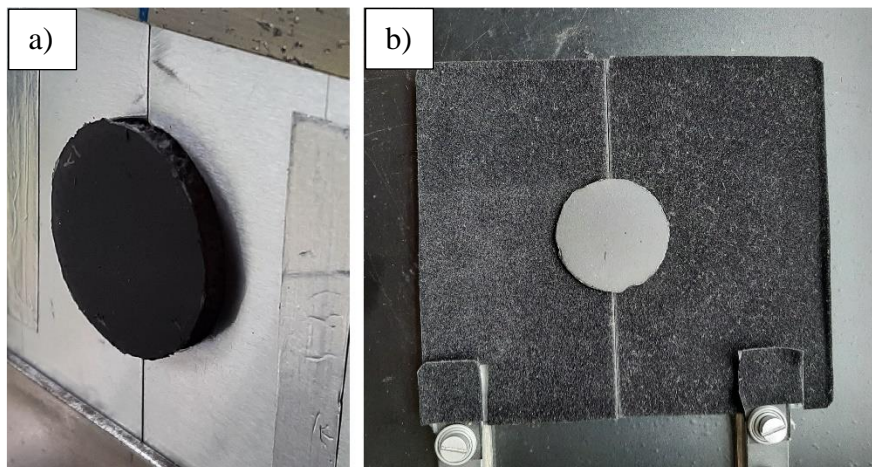
Tabela 9. Techniki badawcze wraz z wymiarami badanych próbek dla pomiarów dyfuzyjności/przewodności cieplnej, w wybranych publikacjach.

Rodzaj metody/aparatury badawczej/norma	Wymiary próbki a*b*h (r*h) [mm]	Ref.
Hot disk	-	[143]
Hot disk	-	[145]
C-THERM	(30x8)	[147]
C-THERM	(30x5)	[148]
C-THERM	(30x10)	[153]
ASTM C518	10x10x1,5	[154]
ASTM D790	30x30x10	[156]
C -THERM	(30x10)	[158]
Netzsch HFM 446	100x100x18	[150]
Hot disk	(22x10)	[159]
Laser flash	(10x2)	[160]
Lambda Small HFM 446	80x80x20	[163]
DRL-III tester	(20x7)	[192]
C-THERM	50x100x10	[229]
LFA 447	(12,7x1)	[237]
DRL-III tester	-	[244]

Stanowisko to składało się z trzech głównych układów funkcjonalnych [396, 397]: grzewczego, mocowania próbki, rejestracji obrazów termograficznych. Układ grzewczy składał się z ceramicznego promiennika podczerwieni o mocy elektrycznej 1200 W, którego temperatura pracy (500°C) jest stabilizowana za pomocą cyfrowego regulatora temperatury wraz z przekaźnikiem. Układ mocowania próbki składał się z przesłony stałej oraz uchwytu, przed którymi usytuowana jest przesłona ruchoma, służąca do zasłaniania czołowej powierzchni próbki po ustalonym (zaprogramowanym) czasie nagrzewania. Na potrzeby realizacji badań, w niniejszej dysertacji, wykonano specjalny dwuczęściowy uchwyt na próbki (rys. 25), który od strony nagrzewanej posiadał ekranowanie wykonane z cienkiej blachy aluminiowej.

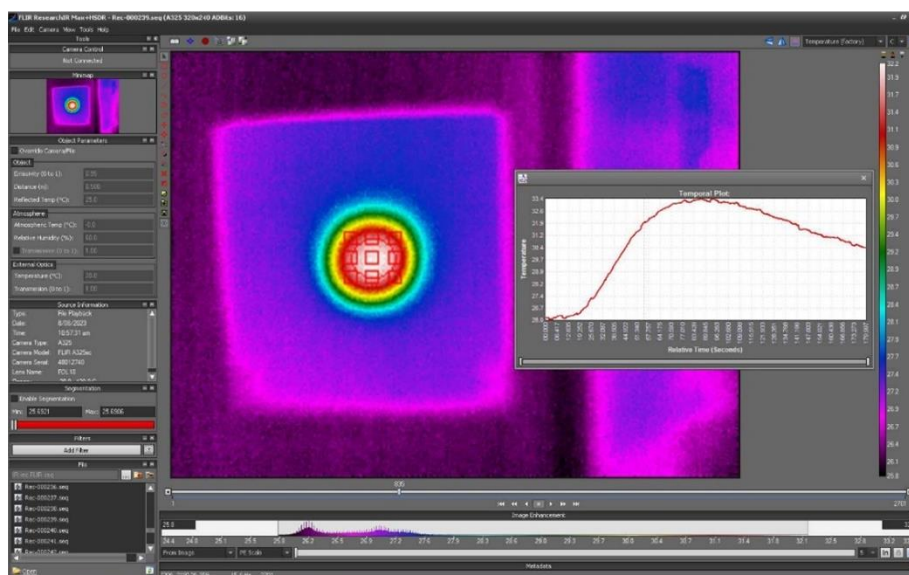
Przesłona ruchoma, wykonująca ruch w płaszczyźnie próbki, przemieszczana jest za pomocą napędu liniowego, który sterowany jest programowalnym sterownikiem typu PLC. Układ rejestracji obrazów termograficznych stanowiła kamera termowizyjna FLIR A325

(FLIR Systems, Szwecja), wyposażona w matrycę mikrobolometryczną typu FPA (ang. „Focal Plane Array”) o rozdzielczości 320x240 pikseli.



Rys. 25. Widok uchwytu do mocowania próbki na stanowisku do badań; a) od strony nagrzewania, b) od strony rejestracji obrazów termograficznych.

Uzyskane obrazy termograficzne obrabiano stosując oprogramowanie ResearchIR 4 MAX (rys. 26). Sekwencje obrazów termograficznych rejestrowano z częstotliwością 15 Hz, w czasie 180 s – licząc od momentu rozpoczęcia nagrzewania czołowej powierzchni próbki.



Rys. 26. Widok okna programu ResearchIR 4 MAX.

Ze względu na specyfikę badanych materiałów (duża porowatość, niska przewodność cieplna) i wymiary próbek przygotowanych do próby wytrzymałości na ściskanie (grubość 12 mm, średnica 30 mm), zdecydowano się wprowadzić modyfikację standardowej metody, polegającą

na wydłużeniu czasu nagrzewania próbki (tj. do wartości 4,0 s), który dobrano eksperymentalnie w badaniach wstępnych, wykonując próby nagrzewania próbek z różnych serii, poczynając od czasu równego 1,0 s i obserwując uzyskiwane wartości temperatury maksymalnej na powierzchni przeciwległej do nagrzewanej. Dla czasu nagrzewania równego 4,0 s zaobserwowano zadowalający wzrost temperatury o około 4,2°C (dla przykładowej próbki o największej porowatości 5SK85) i o około 5,8°C (dla przykładowej próbki o najmniejszej porowatości 0SK75), co było wystarczającymi wartościami do poprawnej analizy wyników, zgodnie z procedurą podaną w normie.

Przed wykonaniem opisanych powyżej pomiarów dyfuzyjności cieplnej, postanowiono w pierwszej kolejności wykonać wstępne pomiary przewodności cieplnej w warunkach ustalonego przepływu ciepła wg normy ASTM D5470 [398], na stanowisku badawczym opisanym w pracy [399]. Ze względu na zbyt małą przewodność cieplną próbek szkieł spienionych i w efekcie zbyt duży opór przepływu ciepła (zaobserwowany na podstawie niejednorodnego gradientu temperatury wzdłuż wysokości termostatowanych bloków pomiarowych), uniemożliwiający wyznaczenie z wymaganą dokładnością wartości strumienia cieplnego, stwierdzono brak przydatności przytoczonej metody (wg ASTM D5470) w badaniach przewodności cieplnej, rozpatrywanej grupy materiałów.

Na podstawie oznaczonej dyfuzyjności cieplnej obliczono współczynnik przewodności cieplnej λ , zgodnie z równaniem (7.16) [172, 237].

$$\lambda_{eff} = \alpha * \rho_o * C_p, \left[\frac{W}{m * K} \right] \quad (7.16)$$

gdzie:

α – dyfuzyjność cieplna [m^2/s],

ρ_o – gęstość pozorna [g/m^3],

C_p – pojemność cieplna w 25°C, nie oznaczana dla wytworzonych produktów, lecz przyjęta na podstawie publikacji [254] i wynosząca 0,82 [$J/(g * ^\circ C)$].

7.4. Wyniki badań

7.4.1. Analiza komponentów wykorzystanych do wytworzenia szkieł spienionych

Analiza sitowa

Wyniki składów granulometrycznych wykonanych analiz sitowych przedstawiono w tabelach 10 i 11. Na podstawie wyników ustalono, że największy udział masowy próbki przypada na frakcję uzyskaną z przesiewu na sicie 0,5 mm i odsiewu z sita 0,2 mm oraz przesiew uzyskany z sita 0,1 mm, odpowiednio 32,5 % oraz 25,6 %. Następnie poddana analizie sitowej frakcja o rozmiarze cząstek poniżej 0,1 mm, na osobnym zestawie sit, charakteryzowała się największym udziałem masowym dla frakcji otrzymanej w wyniku przesiewu na sicie o wielkości oczka 0,045 mm, stanowiąc 52,8 % masy analizowanej próbki.

Tabela 10. Rozkład masowy wyszczególnionych frakcji, wyrażony w procentach. Analiza wykonana za pomocą urządzenia firmy Multiserw.

<i>Masowy udział frakcji [%]</i>				
<i>Frakcja [mm]</i>	<i>Analiza nr 1</i>	<i>Analiza nr 2</i>	<i>Analiza nr 3</i>	\bar{x}
>10	6,5	4,4	2,4	4,4
4-10	1,5	1,0	1,2	1,2
1-4	4,4	3,8	4,3	4,2
0,5-1	11,1	11,4	14,5	12,3
0,2-0,5	30,8	34,0	32,8	32,5
0,1-0,2	21,5	21,1	16,4	19,7
<0,1	24,3	24,2	28,3	25,6

Tabela 11. Rozkład masowy wyszczególnionych frakcji, wyrażony w procentach. Analiza wykonana za pomocą urządzenia firmy Haver&Boecker.

<i>Frakcja [mm]</i>	<i>Masowy udział frakcji [%]</i>
0,045-0,1	47,2
<0,045	52,8

Ustalono, że frakcja przechodząca przez sito o wielkości oczka:

- 1 mm stanowiła 90,1 % masy,
- 0,5 mm stanowiła 77,8 % masy,
- 0,2 mm stanowiła 45,3 % masy,
- 0,1 mm stanowiła 25,6 % masy,
- 0,045 mm stanowiła 13,5 % masy.

Niniejszy rozkład pokrywa się z danymi literaturowymi dotyczącymi popiołów z biomasy pochodzenia drzewnego, pod względem jakościowym, lecz nie ilościowym – ten uwarunkowany jest technologią oraz parametrami spalania [337, 400, 401].

Rozkład wielkości cząstek

Wykonane pomiary rozkładu wielkości cząstek dla próbek proszku szklanego, o frakcji poniżej 100 μm (SO) oraz frakcji popiołów lotnych – przesiew sit o wielkości oczka: 500 μm (PB – 200/500), 200 μm (PB – 100/200), 100 μm (PB – 45/100), 45 μm (PB – p45), przedstawiono w tabeli 12. Wyniki te odnoszą się do udziałów objętościowych wyrażonych parametrem $D(x)$: D10, D50, D90 – wyrażających wielkość cząstki w μm , poniżej której próbka zawiera odpowiednio 10, 50 i 90% wszystkich cząstek. Dla każdej próbki, w tabeli przedstawiono 5 sekwencyjnych pomiarów rozkładu wielkości cząstek. Ponadto w załączniku, rysunkach A1 – A5, przedstawiono wykresy rozkładu wielkości cząstek (wykresy częstości oraz krzywe częstotliwości skumulowanej) dla pierwszego i ostatniego pomiaru.

Tabela 12. Zestawienie wyników pomiaru rozkładu wielkości cząstek dla zawartości $D(x)$ ziarn o średnicy mniejszej niż d [μm], dla wartości $D = 10, 50$ oraz 90% .

Material	$D(x)$ [%]	Pomiar d [μm]				
		1	2	3	4	5
SO	10	3,27	3,15	3,01	2,97	2,84
	50	21,26	20,63	20,21	20,01	19,4
	90	81,95	75,12	73,51	64,8	55,52
PB – p45	10	3,06	2,97	3,00	3,13	3,22
	50	16,27	16,39	17,13	17,38	17,81
	90	34,81	35,73	36,72	37,21	37,86
PB – 45/100	10	17,68	17,02	16,73	16,42	16,46
	50	75,58	75,71	74,45	73,33	72,26
	90	137,03	138,47	136,48	134,52	132,62
PB – 100/200	10	92,21	78,08	36,32	29,35	27,9
	50	174,46	168,07	162,97	158,1	155,98
	90	268,43	260,72	253,91	247,05	244,22
PB – 200/500	10	143,83	66,66	55,32	47,91	40,51
	50	343,82	334,96	332,78	330,76	323,08
	90	525,86	511,51	508,44	502,78	492,66

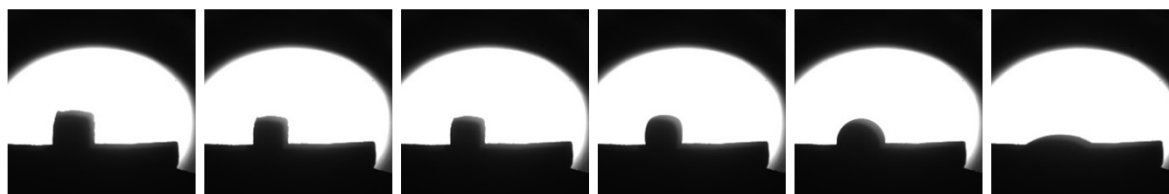
Takie przedstawienie wyników badań umożliwia zobrazowanie obecności lub stabilności aglomeratów analizowanego materiału. Zauważono, że parametr D10, badanych materiałów, z każdym kolejnym pomiarem uległ znaczącemu pomniejszeniu dla próbek popiołu o frakcji

rozmiarowej 200 – 500 (PB – 200/500) oraz frakcji rozmiarowej 100 – 200 (PB 100 – 200). Może to oznaczać, że badane materiały, cechowały się licznie występującymi aglomeratami, które w wyniku odpowiednio długiego oddziaływania ultradźwięków rozpadły się. Przypuszczenie to jest spójne z danymi literaturowymi dotyczącymi spiekania się lub łączenia się cząstek popiołów w trakcie procesu spalania paliw stałych, takich jak biomasa [402–404]. Założenie to zweryfikowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Zauważono także, że parametr $D(x)$, dla $x=10$ i $x=50$, próbki proszku szklanego oraz popiołu lotnego, o frakcji poniżej $45 \mu\text{m}$ (PB – p45), cechuje się zbliżonymi wartościami.

Charakterystyka cieplna

Próbka: szkło

Wybrane zdjęcia analizowanej próbki, z wykonanej serii za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego, dla pomiaru nr 1, przedstawiono na rysunku 27. Zdjęcia te odpowiadają temperaturom charakterystycznym przedstawionym w tabeli 13, gdzie zamieszczono wyniki dla dwóch pomiarów oraz ich średnie wartości \bar{x} . W załączniku, na rysunkach A6 oraz A7 przedstawiono wykresy, na podstawie których zostały one oznaczone, zgodnie z metodyką przedstawioną w podpunkcie 7.3. Początkowa temperatura spiekania (T_{SP}) wyniosła 608°C , temperatura mięknięcia szkła (T_M) 727°C , natomiast temperatura topnienia (T_T) 958°C . Zakres mięknięcia $\Delta T = T_T - T_M$ wyniósł 231°C .



Rys. 27. Zdjęcia z mikroskopu wysokotemperaturowego próbki proszku szklanego, dla pomiaru nr 1. Na zdjęciach widoczna próbka w temperaturze odpowiednio: T_{SP} , T_{SK} , T_M , T_K , T_T , T_P .

Na podstawie powyższych obliczonych wartości średnich charakterystycznych temperatur z mikroskopu wysokotemperaturowego (MWT), na rysunku 28 przedstawiono wyznaczone krzywe lepkości, zgodnie z równaniem VFT, dla posiadanego surowca szklanego oraz porównano ją z krzywą lepkości wyznaczoną na podstawie wielomianu Tuszyńskiego (LSC); zgodnie z metodyką przedstawioną w podpunkcie 7.3. Można stwierdzić, że dane empiryczne z mikroskopu wysokotemperaturowego (MWT), wyznaczone stałe punkty wiskozymetryczne

pokrywają się z zamodelowaną krzywą VFT, gdzie współczynnik determinacji R^2 funkcji regresji liniowej wynosi 0,94 (rys. 28a), natomiast dla punktów lepkości wyznaczonych za pomocą wielomianu Tuszyńskiego (LSC) współczynnik determinacji R^2 wynosi 0,999 oraz 0,83 względem równania krzywej MWT_{VFT} (rys. 28a). W tabeli 13 zestawiono także wartości temperatury dla stałych punktów wiskozymetrycznych, dla rozważanych modeli matematycznych. Stwierdzono, że wartości temperatur MWT_{VFT} względem MWT różnią się o 0%, -5,8%, 0%, -1,2%, 0%, -2,67%, natomiast temperatur LSC_{VFT} o 7,9%, 2,7%, 9,5%, 7,2%, 4,5%, -3,3%, zgodnie z przedstawioną w tabeli kolejnością.

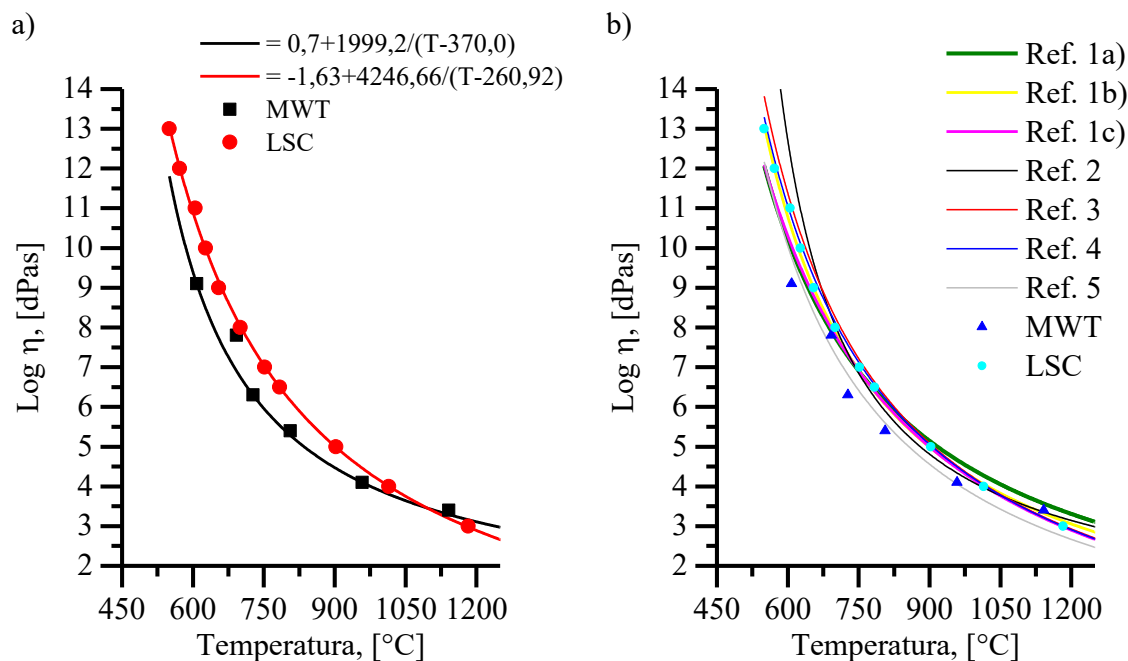
Tabela 13. Charakterystyczne temperatury topnienia dla proszku szklanego, przygotowanej do wytworzenia szkieł spienionych, \bar{x} – wartość średnia z dwóch pomiarów, MWT_{VFT} – wartości temperatur aproksymowane za pomocą równania Vogela-Fulchera-Tammanna, LSC_{VFT} – tożsamo, dla wielomianu Tuszyńskiego [381].

<i>Wartość lepkości $\log \eta$, dla [°C]</i>	<i>Pomiar MWT</i>		\bar{x}	MWT_{VFT}	LSC_{VFT}
	nr 1	nr 2	-	-	-
<i>Temperatura początku spiekania (T_{SP}) – 9,1</i>	608	608	608	608	656
<i>Temperatura końca spiekania (T_{SK}) – 7,8</i>	692	693	692,5	652	711
<i>Temperatura mięknięcia (T_M) – 6,3</i>	727	727	727	727	796
<i>T_M – norma PN-ISO 7884-1 – 8/7,5</i>	-	-	-	644/664	702/726
<i>Temperatura kuli (T_K) – 5,4</i>	800	812	806	796	864
<i>Temperatura topnienia (T_T) – 4,1</i>	960	956	958	958	1001
<i>Temperatura płynięcia (T_P) – 3,4</i>	1148	1135	1141,5	1111	1104
<i>zakres mięknięcia</i>	233	229	231	231	205

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 13 oraz rysunku 28 stwierdzić można, że modelowa krzywa LSC_{VFT} , wyznaczona za pomocą wielomianu Tuszyńskiego, odbiega od modelowej krzywej MWT_{VFT} , wyznaczonej w oparciu o dane empiryczne otrzymane za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego, gdzie zbieżność rozważanych punktów lepkości szkła z danymi literaturowymi jest dokładniejsza dla metodyki bazującej na składzie chemicznym (rys. 28b).

Wynikać może to z różnic w metodyce między poszczególnymi publikacjami, gdzie największą rozbieżność zauważono dla wyznaczania temperatury początku (T_{SP}) i końca spiekania (T_{SK}), np. T_{SP} różni się o: -2,6% (592°C), 2,5% (623,5°C), 3,8% (631°C), 2,2% (621,5°C) względem temperatury przedstawionej w tabeli 13, gdy, odpowiednio, wyznaczona została metodą: pierwszego spadku wysokości próbki [376], graficzną (dwóch

stycznych), zmiany wskaźnika zagęszczenia o 10% [380], zmiany obserwowanego pola powierzchni o 5%, względem wartości początkowej [377].



Rys. 28. Krzywe logarytmu lepkości dla badanej próbki proszku szklanego, obliczone na podstawie równania VFT: a) dopasowanie krzywej do danych empirycznych z mikroskopu wysokotemperaturowego (MWT) oraz punktów lepkości obliczonych na podstawie wielomianu Tuszyńskiego (LSC), b) porównanie danych MWT oraz LSC z danymi literaturowymi: ref. 1 (a – na podstawie MWT, b – na podstawie LSC, c – na podstawie lepkościomierza) [381], ref. 2 (na podstawie MWT) [405], ref. 3 (na podstawie MWT) [153], ref. 4 (norma – NBS 710) [153], ref. 5 (na podstawie LSC) [153].

Ponadto, zauważono, że przyjęta wartość lepkości dla stałego punktu wiskozymetrycznego mięknięcia szkła w publikacji [381], na której oparto analizę MWT, nie jest reprezentatywna dla badanej próbki szkła, gdzie norma PN-ISO 7884-1 [91], poświęcona badaniu lepkości i stałym punktom wiskozymetrycznym, podaje, że temperatura mięknięcia szkła mieści się w przedziale lepkości od 8 do 7,5 dPas, natomiast autor przytoczonej publikacji za punkt ten przyjął wartość 6,3 dPas, co z pewnością jest wynikiem różnicy metodyki badawczej [406]. W wyniku czego różnica między temperaturą mięknięcia (6,3 dPas) i końca spiekania (7,8 dPas) powinna być większa niż zaobserwowana dla badanej próbki, a określoną zgodnie z metodyką H. Scholce [73], na podstawie której wyznaczano parametry badanych próbek szkła (zał. A6). Zauważyć można, że w tym przypadku temperatura mięknięcia empiryczna (MWT) pokrywa się z wskazanym w

normie [91] przedziałem lepkości dla temperatur charakterystycznych szkła LSC (tab. 13). Rozważając powyższe należy również uwzględnić, że wartości charakterystycznych temperatur w publikacji [381], a także w publikacji [405] różnią się względem badanych w niniejszej pracy próbek szkła, o odpowiednio: 3,5%, 1,5%, 11,3%, 10%, 6,8%, -2,5% i 9,9%, -, 7,3%, 18,2%, 3,7%, -8,7%, pomimo zbieżnego ich składu chemicznego oraz granulometrycznego, a mają one bezpośrednie przełożenie na wartości stałych w równaniu VFT, a zatem kształt krzywej. Różnicę tą przedstawiono w tabeli 14. Różnica wartości temperatur charakterystycznych pomiędzy poszczególnymi publikacjami wynikać może także z różnic w wysokości badanych próbek. Pomimo stwierdzonych różnic, w niniejszej pracy do opisu zależności między lepkością szkła, a temperaturą przyjęto dane empiryczne otrzymane za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej.

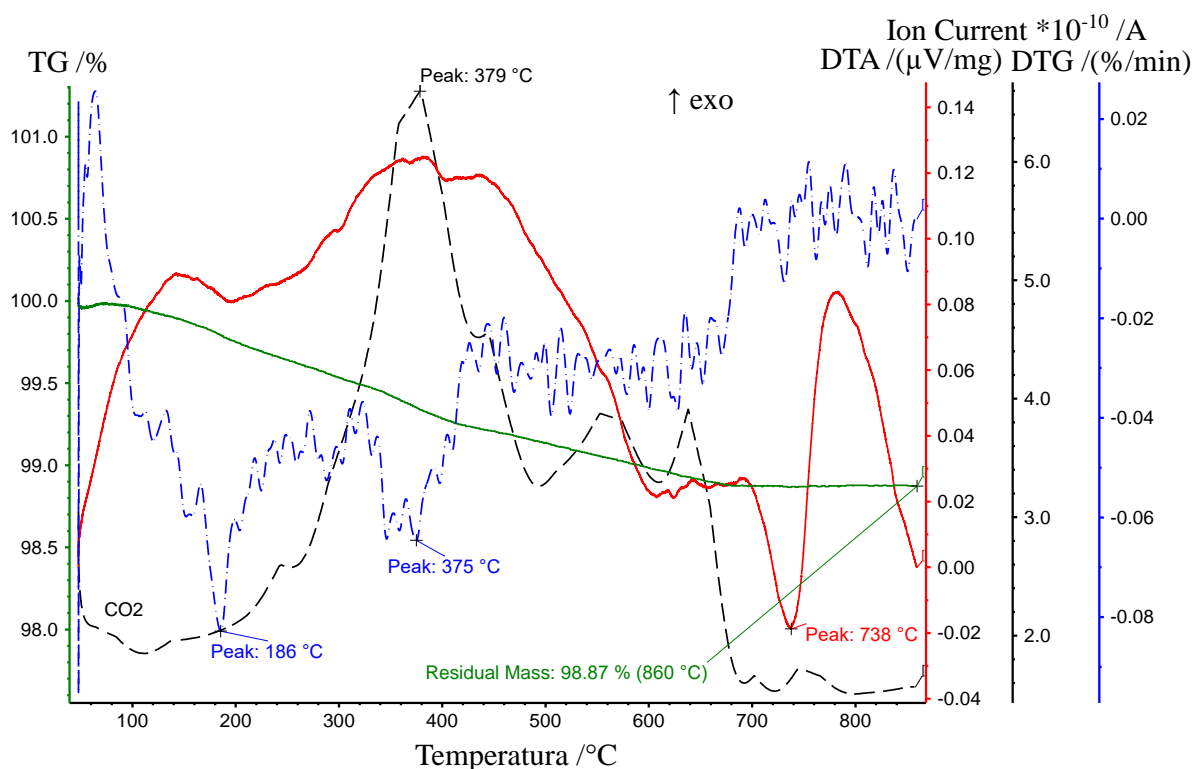
Tabela 14. Porównanie charakterystycznych temperatur topliwości wartości średnich \bar{x} badanych próbek z danymi literaturowymi – materiałów o podobnym składzie chemicznym i granulometrycznym: ref. 1 [381], ref. 2 [405].

<i>Wartość lepkości logη, dla [°C]</i>	<i>Pomiar MWT Ref. 1 Ref. 2</i>		
	\bar{x}	C	-
<i>Temperatura początku spiekania (T_{SP}) – 9,1</i>	608	629	668
<i>Temperatura końca spiekania (T_{SK}) – 7,8</i>	692,5	703	-
<i>Temperatura mięknięcia (T_M) – 6,3</i>	727	809	780
<i>Temperatura kuli (T_K) – 5,4</i>	806	887	953
<i>Temperatura topnienia (T_T) – 4,1</i>	958	1023	993
<i>Temperatura płynięcia (T_P) – 3,4</i>	1141,5	1113	1042

Na rysunku 29 przedstawiono wyniki dla równoczesnej analizy cieplnej (STA) oraz jakościowego i ilościowego pomiaru gazów procesowych, za pomocą spektrometru, przygotowanej próbki proszku szklanego. Na podstawie badania ustalono, że posiadany materiał najprawdopodobniej zanieczyszczony jest substancjami organicznymi, np. w postaci węglowodorów [407]. Świadczyć o tym może egzotermiczny obszar w zakresie od około 200 do 500°C wraz z jednoczesnym rejestrowanym ubytkiem masy, pokrywający się z równoczesną spektralną rejestracją dwutlenku węgla (CO₂), którego pik intensywności wynosi 379°C. Podwyższoną intensywność rejestrowanej wartości prądu jonowego, dla określonego gazu, przypada na zakres temperatury od około 200 do 690°C. Zarejestrowany gwałtowny spadek emisji mierzonego gazu około temperatury 660 – 690°C, może wynikać z własności badanego materiału, a mianowicie zakres ten pokrywa się z końcową temperaturą spiekania (T_{SK}) szkła,

zmierzoną za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej. Na tej podstawie można wnioskować, że oznaczona wartość temperatury końca spiekania jest poprawna.

Na podstawie przebiegu krzywej DTA, dla badanej próbki szkła, wyróżnić można także dwa efekty cieplne, w końcowym zakresie pomiaru. Pierwszy z nich, dla zakresu temperatury od około 700 do 740°C, posiada charakter endotermiczny, którego szczyt odpowiada temperaturze 738°C. Na efekt ten składają się najprawdopodobniej dwa zjawiska strukturalne, mianowicie tworzenie się zarodków krystalizacji w masie szklanej oraz mięknięcie szkła, tj. uplastycznianie się ciała z stanu stałego, charakterystyczny dla materiałów badanych w postaci proszkowej, gdzie temperatura mięknięcia wynosi 704°C (oznaczona metodą dwóch stycznych), natomiast punkt przegięcia krzywej DTA odpowiada temperaturze około 720°C. Drugi efekt cieplny, dla zakresu temperatury od około 740 do 860°C, posiada charakter egzotermiczny, którego szczyt odpowiada temperaturze 782°C. Pik ten najprawdopodobniej odpowiada procesowi rozrostu kryształów z powstałych zarodków krystalizacji, a którego początek odpowiada temperaturze około 740°C (temperatura krystalizacji) [73, 408].



Rys. 29. Krzywe pomiarowe dla wykonanej równoczesnej analizy cieplnej próbki szklanej z równoczesną analizą gazów procesowych.

Próbka: popioły lotne

Charakterystyczne temperatury topliwości dla badanych próbek popiołów przedstawiono w tabeli 15. Odczyty dla wykonanych analiz, zgodnie z przyjętą metodyką, tj. wg. normy PN-82 G-04535 [354], normy ISO 21404 [355] oraz procedury technicznej ITPE nr Q/LCA/11/B:2022 [356], mieściły się w zakresie normatywnego zaokrąglenia wyników do dziesiątek. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wraz ze wzrostem frakcji rozmiarowej popiołów (od PB – p45 do PB – 200/500) maleje temperatura spiekania. Najniższą temperaturą spiekania cechuje się popiół o frakcji rozmiarowej 200 – 500, natomiast największą najdrobniejsza frakcja. W przypadku temperatury mięknięcia, topnienia i płynięcia nie występuje jednoznaczna zależność. Największą różnicę zauważono między frakcjami poniżej 45µm i frakcją 45 – 100, gdzie druga z wymienionych cechuje się najniższą temperaturą płynięcia. Oznaczone charakterystyczne temperatury topliwości zawierają się w przedziale wartości dla popiołów pochodzenia drzewnego [409].

Tabela 15. Zestawienie wyników badań charakterystycznych temperatur topliwości [°C] dla frakcji popiołów lotnych – przesiew sit o wielkości oczka: 45 µm (PB – p45), 100 µm (PB – 45/100), 200 µm (PB – 100/200), 500 µm (PB – 200/500).

<i>Material</i>	<i>Temperatura spiekania (t_s)</i>	<i>Temperatura mięknięcia (t_A)</i>	<i>Temperatura topnienia (t_B)</i>	<i>Temperatura płynięcia (t_C)</i>
<i>PB – p45</i>	1260	1360	1490	1500
<i>PB – 45/100</i>	1140	1190	1210	1210
<i>PB – 100/200</i>	1040	1220	1290	1410
<i>PB – 200/500</i>	870	1340	1410	1530

Wynik równoczesnej analizy cieplnej dla próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej poniżej 45 µm przedstawiono na rysunku 30 (próbka nagrzewana z szybkością 20°C/min., atmosfera powietrza), rysunku 31 (próbka nagrzewana z szybkością 10°C/min., atmosfera argon) oraz w załączniku A8 (próbka nagrzewana z szybkością 10°C/min., atmosfera powietrza) i A9 (próbka nagrzewana z szybkością 20°C/min., atmosfera powietrza). Na podstawie otrzymanych krzywych pomiarowych stwierdzić można, że badany popiół cechuje się zawartością związków ulegających rozkładowi cieplnemu oraz wyróżnić można trzy efekty cieplne. W badanym zakresie temperaturowym masa próbki uległa pomniejszeniu o 20,5% (do 900°C o 18,7%), dla próbki nagrzewanej z szybkością 20°C/min. (nr 1); o 18,7% (do 900°C o 17,5%), dla próbki nagrzewanej z szybkością 10°C/min. (nr 2); o 23,3% (do 900°C o 19,1%), dla próbki z tożsamą szybkością nagrzewania, lecz wygrzewanej w atmosferze obojętnej (nr 3).

W trakcie rejestracji gazów procesowych odnotowano sygnał dla pary wodnej (pik intensywności: 488°C), dwutlenku węgla (pik intensywności: 403°C i 809°C) oraz dwutlenku siarki (przyrost emisji powyżej 1300°C). Odczyt zawierający najwięcej efektów cieplnych, charakterystycznych dla badanej próbki popiołu, uzyskano dla pomiaru oznaczonego numerem 2; szybkość nagrzewania wynosząca 10°C/min, w atmosferze powietrza. Odnotowano dwa efekty cieplne o charakterze endotermicznym, których piki intensywności przypadają na wartość temperatury 472°C i 757°C oraz jeden pik intensywności o charakterze egzotermicznym, dla temperatury 397°C.

Pierwszy zauważalny ubytek masy z równoległym występowaniem efektu cieplnego, związanego ze zmianą ciepła właściwego próbki, dla pomiaru nr:

- 1. zaobserwowano dla temperatury 390°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 1,58%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny, którego egzotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 461°C. Dla rozważanego obszaru krzywej DTA/TGA zarejestrowana została emisja dwutlenku węgla, jako produkt uboczny zaistniałego rozkładu cieplnego. Oznacza to, że w badanej próbce najprawdopodobniej zaistniał proces utleniania, dla pewnej jej części.
- 2. zaobserwowano dla temperatury 386°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 3,46%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny, którego egzotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 397°C.
- 3. zaobserwowano dla temperatury 423°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 4,86%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny, którego endotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 428°C.

Drugi zauważalny ubytek masy z równoległym występowaniem efektu cieplnego, związanego ze zmianą ciepła właściwego próbki, dla pomiaru nr:

- 1. zaobserwowano dla temperatury 493°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 0,23%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny, którego egzotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 461°C. Dla rozważanego obszaru krzywej DTA/TGA zarejestrowana została emisja pary wodnej, jako produkt uboczny zaistniałego rozkładu cieplnego.
- 2. zaobserwowano dla temperatury 471°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 1,23%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny,

którego endotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 472°C, jednak wartość ta może być zawyżona ze względu na nakładające się na siebie dwa efekty cieplne.

- 3. zaobserwowano dla temperatury 726°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 10,67%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny, którego endotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 734°C.

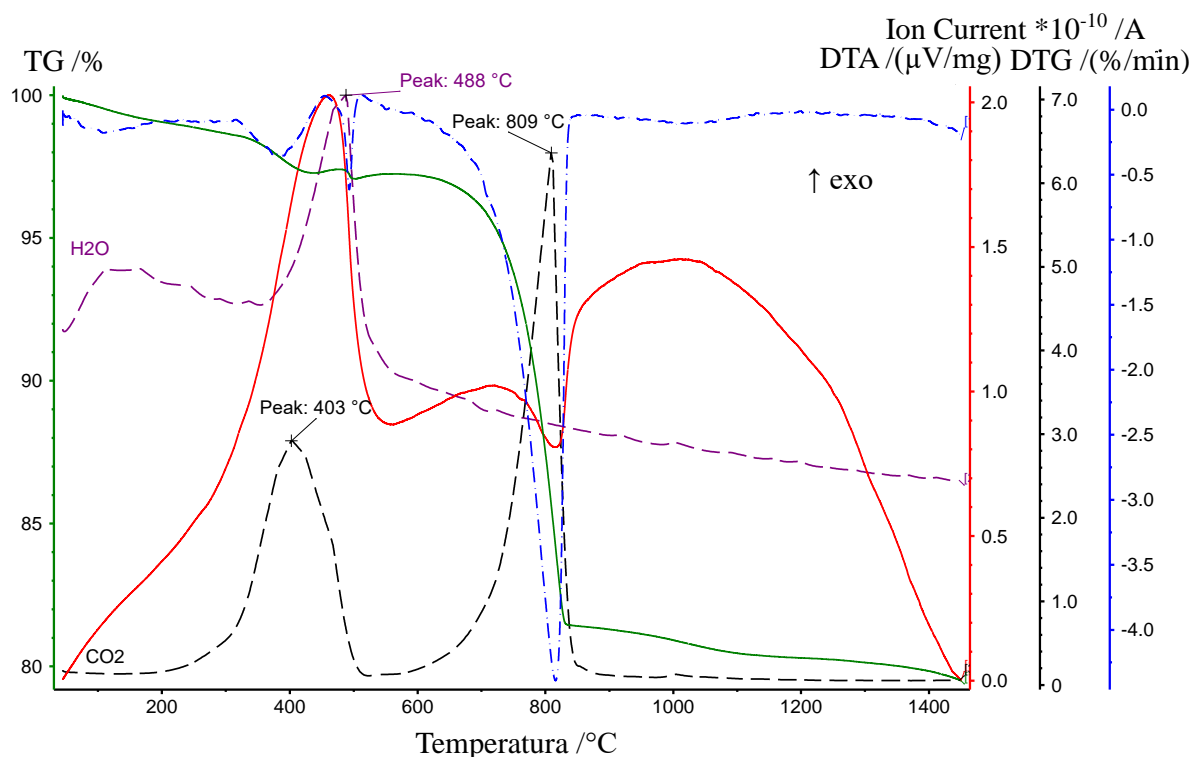
Trzeci zauważalny ubytek masy z równoległym występowaniem efektu cieplnego, związanego ze zmianą ciepła właściwego próbki, dla pomiaru nr:

- 1. zaobserwowano dla temperatury 816°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 15,81%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny, którego endotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 818°C. Dla rozważanego obszaru krzywej DTA/TGA zarejestrowana została emisja dwutlenku węgla, jako produkt uboczny zaistniałego rozkładu cieplnego.
- 2. zaobserwowano dla temperatury 755°C, jako punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej (ubytek masy o 12,04%) oraz odpowiadający mu efekt cieplny, którego endotermiczny pik intensywności odpowiada temperaturze 757°C.

Dalszy wzrost temperatury podczas wykonanych analiz, dla każdej z badanych próbek, cechował się nieznacznym ubytkiem masy bez jednoczesnej obserwacji charakterystycznych efektów cieplnych, gdzie odpowiednio do temperatury 1100°C zmiana ta wynosiła: 0,81% (nr 1), 1,7% (nr 2), 5,21% (nr 3). Na podstawie przedstawionych danych zauważono, że zmiana masy dla wymienionych odczytów nie jest jednakowa. Sugerować może to, że badane próbki nieznacznie różniły się zawartością substancji składających się na jej całość. W odniesieniu do dostępnej literatury przedmiotu [410–414], odnotować można podobieństwa względem zarejestrowanych krzywych równoczesnej analizy cieplnej, w szczególności dla efektu cieplnego, który cechował się największym ubytkiem masy, tj. dla temperatury około 750°C.

Badana próbka popiołu lotnego, o frakcji poniżej 45 µm, cechuje się złożonym składem chemicznym (tab. 17) oraz fazowym (tab. 19), stąd też utrudnione jest jednoznaczne opisanie zaobserwowanych efektów cieplnych. Jednakże na podstawie wykonanych analiz, w atmosferze utleniającej oraz obojętnej, stwierdzić można, że egzotermiczny pik intensywności oraz towarzyszący mu ubytek masy odpowiada za utlenienie obecnych w popiele pozostałości niespalonej biomasy, w postaci węgla drzewnego, co potwierdzono za pomocą obserwacji SEM,

popiołu przed obróbką cieplną (rys. 33) oraz po obróbce w temperaturze 500°C (rys. 34), a także przekonanie to ugruntowano wykonanymi badaniami w publikacjach [411, 415]. Ponadto możliwym jest, że uwalniający się dwutlenek węgla wszedł w reakcję z wodorotlenkiem wapnia, obecnym w popiele, w postaci portlandytu (tab. 19) lub innymi możliwie obecnymi w próbce wodorotlenkami metali, w wyniku czego powstające sole uwolniły nadmiar energii, widoczny na wykresie jako efekt egzotermiczny oraz wodę, jako produkt uboczny reakcji [416]. Stąd też możliwym jest niższy ubytek masy badanych próbek oraz niewielki jej przyrost, zaobserwowany na krzywej TGA, w zakresie temperaturowym od około 350°C do 600°C oraz najprawdopodobniej związany z tym faktem większy ubytek masy w przedziale temperaturowym od około 600°C do 800°C, 15,81% i 12,04%, dla badania wykonanego w atmosferze powietrza, względem badania wykonanego w atmosferze obojętnej chemicznie, gdzie ubytek ten wyniósł 10,67% masy. Drugi efekt cieplny o charakterze endotermicznym, a zarazem pierwszy dla próbki badanej w atmosferze obojętnej, odpowiada najprawdopodobniej za rozkład cieplny portlandytu (tab. 19) [410, 411], gdzie równocześnie odnotowano największą intensywność emisji pary wodnej. Możliwym jest także, że na ten efekt cieplny nakłada się przemiana monotropowa rombowej postaci CaCO_3 (argonit) w romboedryczną (kalcyt), której towarzyszy uwolnienie wody związanej w temperaturze około 400°C [417]. Ostatni opisany efekt cieplny dotyczy najprawdopodobniej rozkładu cieplnego kalcytu, będącego jedną z substancji składowych badanej próbki (tab.) [410, 411], gdzie równocześnie odnotowano największą intensywność emisji pary wodnej. Możliwym jest także, że na ten efekt cieplny nakłada się przemiana monotropowa rombowej postaci CaCO_3 (argonit) w romboedryczną (kalcyt), której towarzyszy uwolnienie wody związanej w temperaturze około 400°C [417]. Ostatni opisany efekt cieplny dotyczy najprawdopodobniej rozkładu cieplnego kalcytu, będącego jednym ze związków składowych badanej próbki (tab. 19). Jego rozkładowi towarzyszy emisja dwutlenku węgla, co zostało potwierdzone poprzez badanie emisji gazowych ubocznych produktów procesu (rys. 31) [410–414]. Rezultatem braku egzotermicznego piku intensywności, dla próbki badanej w atmosferze obojętnej, może być jej większy ubytek masy w przedziale temperatury od około 800°C do 1100°C (5,21% masy, względem 0,81% oraz 1,7% masy), wynikający z przemian zachodzących w niespalonym węglu drzewnym, który wraz ze wzrostem temperatury ulega procesowi karbonizacji oraz sublimacji, a także, że względu na złożony skład chemiczny badanych próbek, może wchodzić w reakcje chemiczne, gdzie węgiel pełniąc funkcję reduktora, utleniany może być poprzez obecne tlenki metali, np. żelaza [418–420].



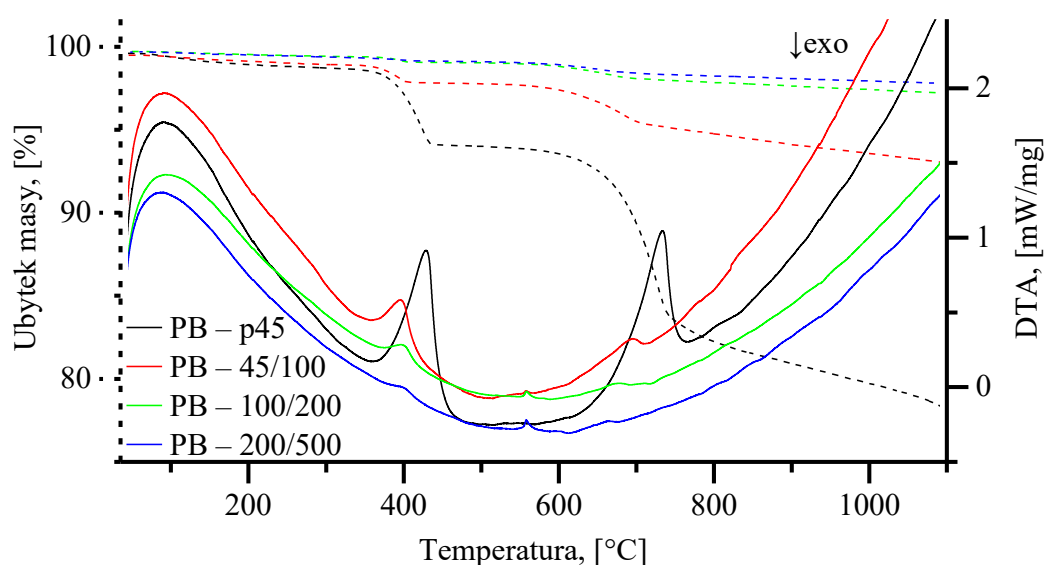
Rys. 30. Krzywe pomiarowe dla wykonanej równoczesnej analizy cieplnej próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej poniżej 45 μm z równoczesną analizą gazów procesowych, szybkość nagrzewania próbki wynosiła 20°C/min., badanie wykonane zostało w atmosferze powietrza.

Krzywe pomiarowe równoczesnej analizy cieplnej, wykonanej w atmosferze obojętnej, dla próbek popiołów lotnych o frakcjach: 200 – 500 μm , 100 – 200 μm , 45 – 100 μm , poniżej 45 μm przedstawiono na rysunku 31. Na ich podstawie zauważono następującą korelację, że wraz ze wzrostem wielkości cząstek popiołu maleje ubytek jego masy oraz zmniejsza się intensywność efektów cieplnych związanych ze zmianą ciepła właściwego materiałów. Ponadto wyszczególnić można pojawienie się dodatkowego endotermicznego efektu cieplnego, cechującego się brakiem zmiany masy próbki, względem opisanych powyżej, którego intensywność rośnie wraz ze zwiększającą się wielkością analizowanej frakcji popiołu, gdzie pik intensywności odpowiada temperaturze około 558°C.

Najmniejszą różnicę pomiędzy krzywymi termogravimetrycznymi zauważono dla próbek popiołu lotnego o frakcji 100 – 200 (PB – 100/200) – 2,86% masy i 200 – 500 (PB 200/500) – 2,23% masy. Obserwacja ta jest zbieżna z wynikami ilościowej analizy rentgenowskiej, przedstawionej w tabeli 19, gdzie łączna zawartość portlandytu oraz kalcytu wynosi odpowiednio: 3,2% i 2,81%, natomiast dla frakcji rozmiarowych 45 – 100 (PB – 45/100) – 7,15%

masy oraz frakcji rozmiarowej poniżej 45 μm (PB – p45) – 23,3% masy, odpowiednio: 6,24% i 36,45%, co odzwierciedla także zmiana składu chemicznego analizowanych próbek (tab. 18) oraz zmiana ich gęstości rzeczywistej (tab. 20). Wraz ze zwiększającą się wielkością cząstek maleje intensywność rejestrowanych endotermicznych efektów cieplnych, których wartości pików intensywności, od najmniejszej do największej frakcji, zmieniają się następująco: 428°C → 396°C → 396°C → 401°C oraz 734°C → 695°C → 678°C → 664°C. Wspomniany efekt endotermiczny, którego pik intensywności przypada około 558°C, odpowiada najprawdopodobniej przemianie polimorficznej kwarcu β w kwarc α [417, 421, 422], co znajduje odzwierciedlenie w składzie fazowym próbek (tab. 19), gdzie wraz ze wzrostem wielkości cząstek popiołu ilość kwarcu względem pozostałych związków zwiększa się, z około 19% (PB – p45) do maksymalnie około 68% (PB – 100/200).

Wyniki oznaczonych strat prażenie, dla przygotowanych próbek popiołu lotnego przedstawiono w tabeli 16. Zauważono, że wykonane analizy pokrywają się z badaniami zrealizowanymi za pomocą równoczesnej analizy cieplnej.



Rys. 31. Krzywe pomiarowe dla wykonanej równoczesnej analizy cieplnej próbek popiołu lotnego, dla frakcji z przesiewu sit o wielkości oczka: 500 μm (PB – 200/500), 200 μm (PB – 100/200), 100 μm (PB – 45/100), 45 μm (PB – p45), szybkość nagrzewania próbki wynosiła 10°C/min., badanie wykonane zostało w atmosferze obojętnej (argon).

Tabela 16. Oznaczenie strat prażenia, w temperaturze 500°C (5LOI) oraz 800°C (8LOI) dla próbek popiołu lotnego.

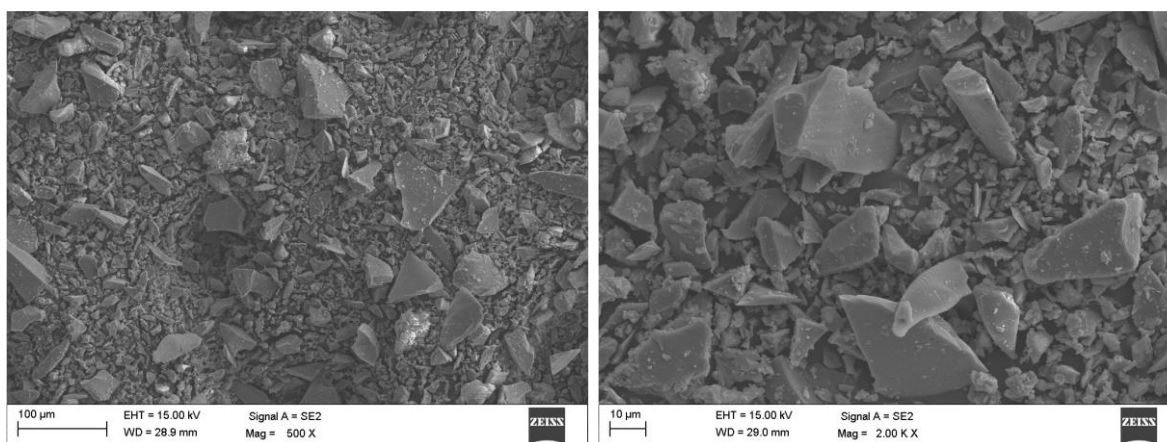
<i>Material</i>	<i>8LOI [%]</i>	<i>5LOI [%]</i>
<i>PB – p45</i>	17,28	1,25
<i>PB – 45/100</i>	6,61	-
<i>PB – 100/200</i>	3,33	-
<i>PB – 200/500</i>	3,17	-

Analiza mikrostrukturalna komponentów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS)

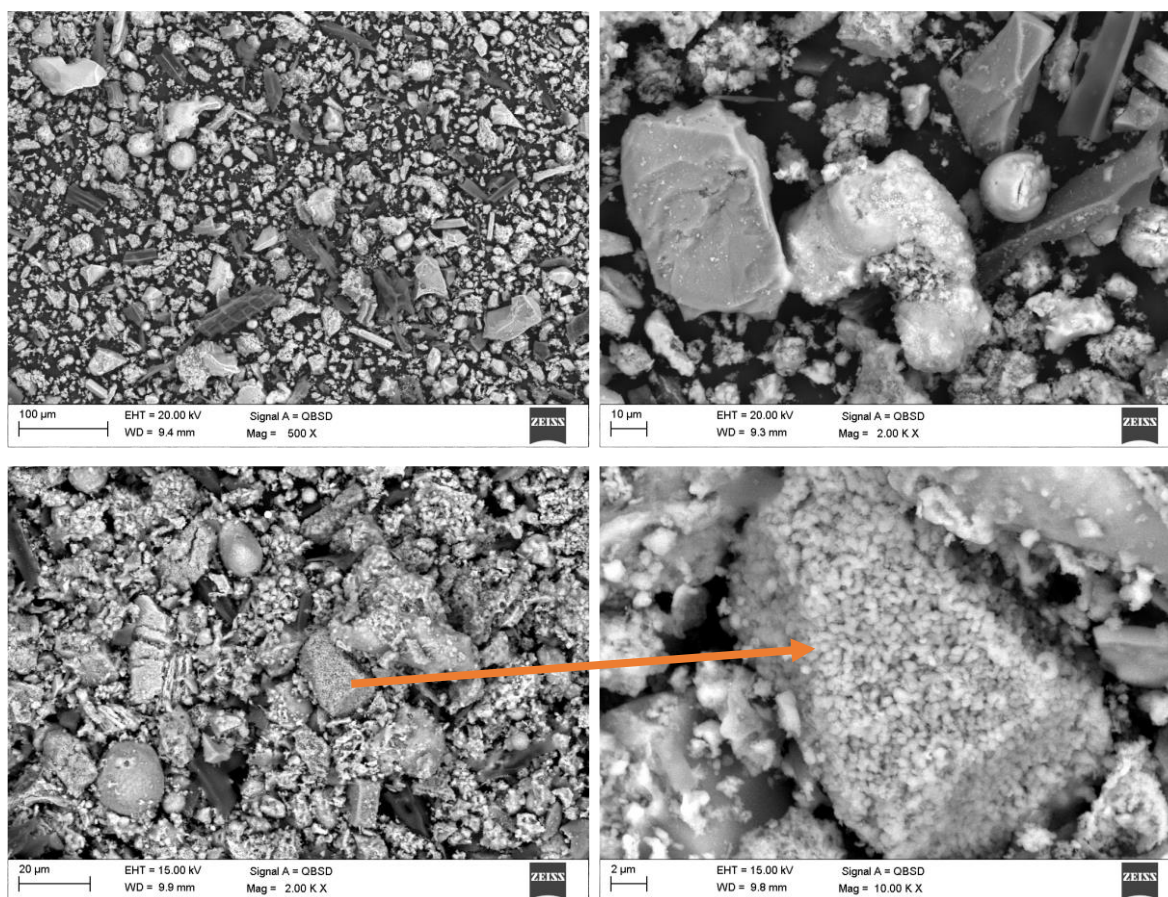
Zdjęcia morfologii przygotowanego szkła zamieszczono na rysunku 32. Zaobserwowano, że cząstki badanego materiału cechują się ostrymi krawędziami, a ich kształt jest nieregularny. Na rysunkach 33 – 37 przedstawiono morfologię popiołów lotnych dla analizowanych frakcji. Na rysunku 34 przedstawiono zdjęcia popiołu po wygrzewaniu w temperaturze 500°C i 800°C. Na ich podstawie stwierdzono, że badane próbki popiołu cechują się zawartością toryfikatu – niespalonego węgla drzewnego, który na skutek obróbki cieplnej we wskazanych temperaturach (rys. 34), ulega spoieleniu, o czym świadczy brak widocznego charakterystycznego dla niego kambium, tj. typowej budowy komórkowej drzew. Popiół lotny o frakcji poniżej 45 µm składa się głównie z nieregularnych agregatów o zróżnicowanej wielkości, zbudowanych z drobnych cząstek o wielkości około 1 µm, a także z nielicznych kulistych ziaren, amorficznych ziaren o nieregularnych kształtach oraz cząstek o zwartej morfologii i ostrych krawędziach. W wyniku obróbki cieplnej zauważono spadek kohezji badanych popiołów, polegający na zwiększeniu się odległości między drobnymi cząstkami popiołu, natomiast dla próbki wygrzewanej w temperaturze 800°C dodatkowo zauważono wydzielenia na granicach cząstek, zarówno o regularnych kształtach, o charakterystycznych skośnych płaszczyznach oraz wydzielenia o zaokrąglonym charakterze. Ponadto zauważono krystalizację na powierzchniach płaskich cząstek o kształcie nieregularnym i o ostrych krawędziach, której nie zauważono dla analogicznych cząstek popiołu nieobrabianego cieplnie. Frakcje popiołu lotnego powyżej 45 µm morfologicznie są do siebie podobne. Cechuje je liczna ilość litych cząstek o nieregularnych kształtach, o krawędziach ostrych oraz obłych. Wyróżnić można także cząstki składające się ze spieczonych ze sobą cząstek, o zróżnicowanej wielkości, które najczęściej pokrywają cząstki o większym rozmiarze, zgodnie z publikacją [412].

Zauważona gradientowość składu chemicznego popiołów (tab. 18) posiada odzwierciedlenie w morfologii badanych próbek. Na podstawie analizy SEM-EDS zauważono, że w próbce

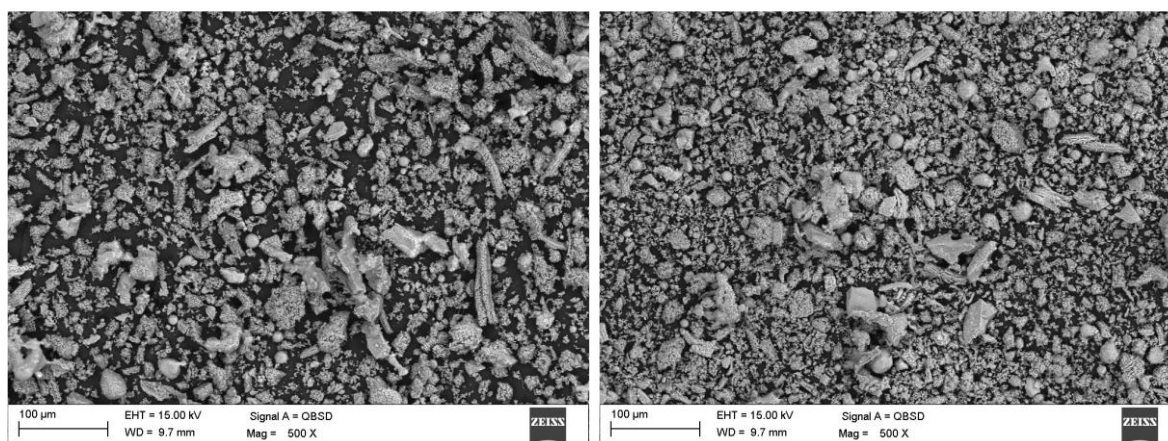
PB – p45 licznie występujące agregaty o wielkości cząstki około 1 μm , których nie odnotowano w porównywalnej ilości dla frakcji o większej wielkości cząstek, składają się z wapnia oraz tlenu, co świadczyć może o tym, że cząstki te mogą odpowiadać zarejestrowanej fazie krystalicznej popiołu w postaci kalcytu (tab. 19), których morfologia tożsama jest z danymi literaturowymi [423] lub portlandytu oraz wapnia. Morfologicznie cząstki te różnią się nieznacznie, gdzie dla pierwszego z nich widoczne cząstki charakteryzują się większą ostrością krawędzi oraz mniejszymi przestrzeniami między zagregowanymi cząstkami (rys. 33, pow. $\times 10\text{k}$). Na skutek obróbki cieplnej portlandyt traci wodę molekularną, w wyniku czego w badanej próbce popiołu obrabianego cieplnie w temperaturze 500°C (zał. A18-pt1), nie zauważono cząstek odpowiadających mu morfologicznie, lecz jedynie cząstki, których kształt oraz przestrzeń między zagregowanymi ziarnami odzwierciedla strukturę wapnia, zgodnie z publikacją [424]. Obserwacja ta jest zbieżna z odnotowanym rozkładem cieplny portlandytu, zgodnie z rysunkiem 30, na który przedstawiono wyniki badania STA. Lite cząstki popiołu, które cechują się nieregularnym kształtem oraz ostrymi krawędziami stanowią najprawdopodobniej fazę zidentyfikowaną jako kwarc, ze względu na znikomą ilość zarejestrowany za pomocą metody EDS pierwiastków innych niż krzem i tlen. Zauważony efekt krystalizacji na ich powierzchni, próbek obrabianych cieplnie w temperaturze 800°C , odpowiada najprawdopodobniej krystalizacji krzemianu wapnia, np. wollastonitu. Przypuszczenie to oparto na analizie EDS przedstawionej w załączniku A19-pt1, jednakże na krzywej DTA nie zauważono piku egzotermicznego, który jednoznacznie to potwierdza, możliwe, że ten efekt cieplny cechował się niewielką intensywnością, będącą poza czułością wybranej metody badawczej.



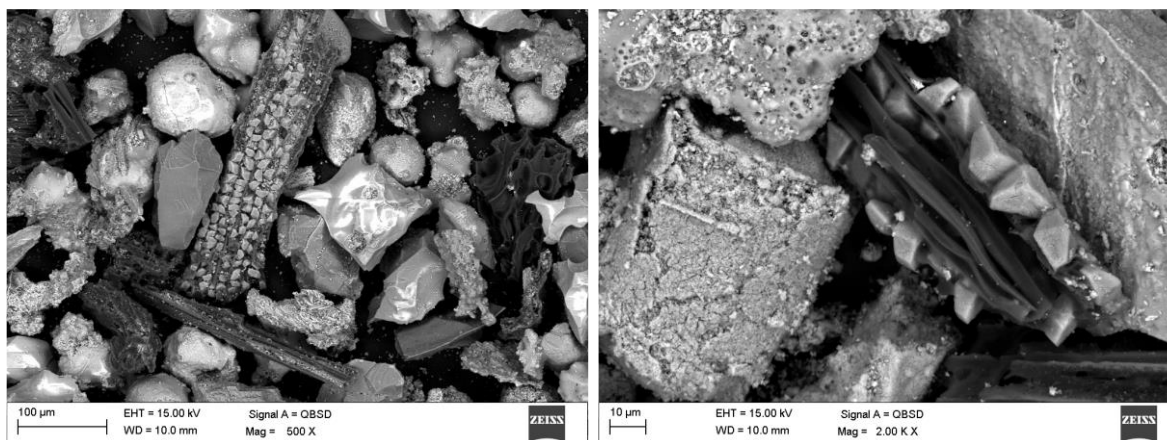
Rys. 32. Zdjęcia SEM dla próbki proszku szklanego.



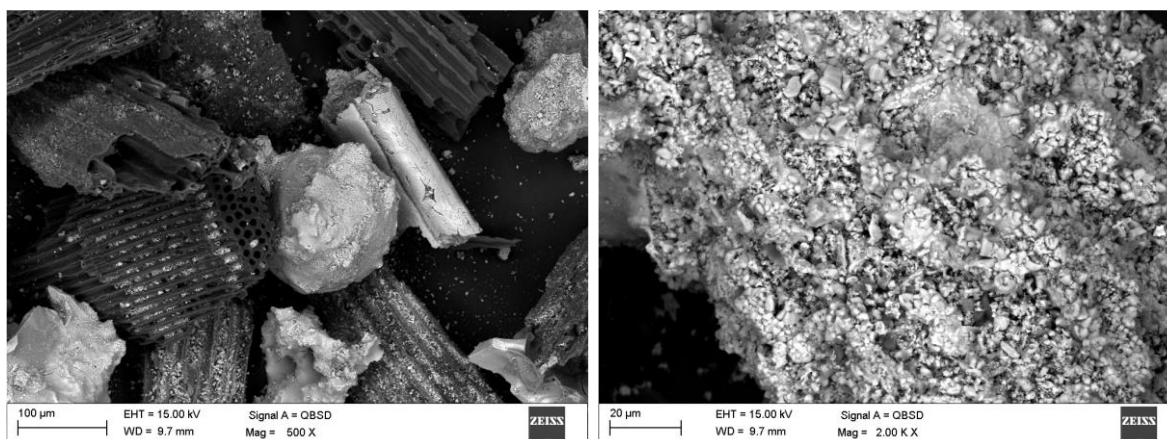
Rys. 33. Zdjęcia SEM dla próbki popiołu lotnego PB – p45.



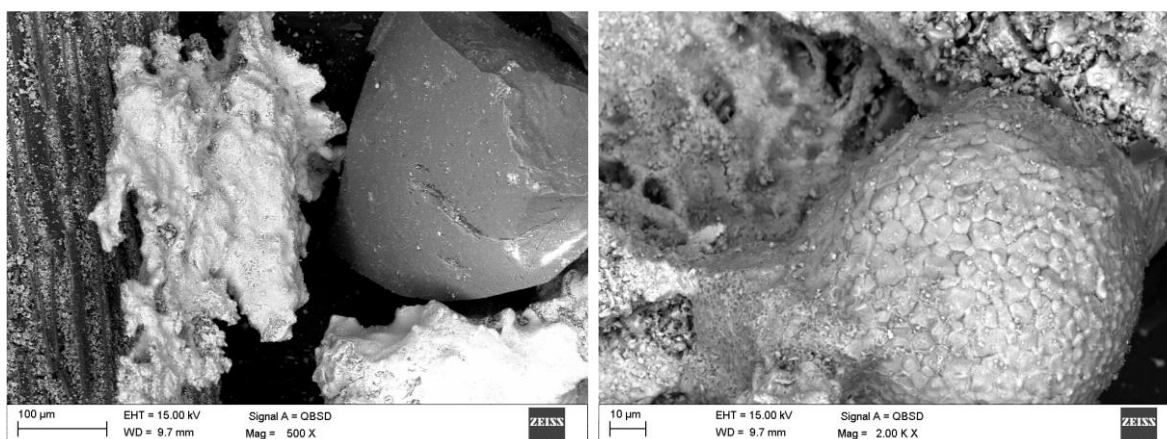
Rys. 34. Zdjęcia SEM dla próbki popiołu lotnego PB – p45, po oznaczeniu strat prażenia w temperaturze: a) 500°C, b) 800°C.



Rys. 35. Zdjęcia SEM dla próbki popiołu lotnego PB – 45/100.



Rys. 36. Zdjęcia SEM dla próbki popiołu lotnego PB – 100/200.



Rys. 37. Zdjęcia SEM dla próbki popiołu lotnego PB – 200/500.

Oznaczenie składu chemicznego komponentów

Fluorescencyjna analiza rentgenowska (XRF)

Wyniki pomiarów składu chemicznego, dla przygotowanego szkła oraz popiołu lotnego, o frakcji poniżej 45 μm , przedstawiono w tabeli 17. Na podstawie otrzymanych wyników badań, otrzymanych techniką XRF, jednoznacznie stwierdzić można, że wydzielona do analizy próbka szkła cechuje się udziałem masowym tlenków charakterystycznym dla szkieł krzemowych sodowo-wapniowych; zgodnie z normą PN-EN 572-1:2012, gdzie ich udział masowy wynosi: SiO_2 od 69 do 74%, CaO od 5 do 14%, Na_2O od 10 do 16%, MgO od 0 do 6%, Al_2O_3 od 0 do 3%, inne od 0 do 5% [87]. Na podstawie wartości średnich \bar{a} udziału masowego dla poszczególnych tlenków analizowanej próbki popiołu lotnego, obliczono moduły R ($= 0,50$), M ($= 0,15$) i K ($= 0,89$), zgodnie z równaniami (7.7), (7.8) i (7.9) oraz oznaczono typ popiołu ($= C$), zgodnie z metodyką przedstawioną w publikacji autorstwa S. Vassileva [365] (rys. 38). Wyniki obliczeń wskazują, że analizowany popiół w kontakcie z wodą zmieni jej pH na odczyn zasadowy (moduł R). Ponadto, cechuje się on około 6,5 razy większym udziałem masowym tlenku krzemu względem tlenku glinu (moduł M) oraz dużą zawartością tlenków ziem alkalicznych (moduł K). Obliczona wartość modułu R oraz oznaczony typ popiołu (C) pokrywają się z sobą, wskazując, że badany popiół cechuje się zasadowym odczynem, natomiast na podstawie obliczonych modułów, charakter popiołu można określić jako wapniowo-krzemowy.

Tabela 17. Zestawienie wyników analizy składu chemicznego metodą XRF dla proszku szklanego oraz popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 μm ((1) – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, w Gliwicach; wartości podane po znaku \pm to niepewność rozszerzona dla $k = 2$, $p = 95\%$, (2) – Instytut Technologii Paliw i Energii, w Zabrze; \bar{a} – wartość średnia z dwóch pomiarów; Suma A – suma SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , TiO_2 ; Suma B – suma CaO , MgO , MnO ; Suma C – suma K_2O , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O [365]).

Symbol	Wynik badania dla proszku szklanego [%]			Wynik badania dla popiołu lotnego [%]		
	(1)	(2)	\bar{a}	(1)	(2)	\bar{a}
SiO_2	$71,68 \pm 3,21$	72,75	72,22	$19,11 \pm 0,89$	22,38	20,75
Al_2O_3	$0,76 \pm 0,24$	0,92	0,84	$2,93 \pm 0,26$	3,44	3,19
Fe_2O_3	$0,66 \pm 0,07$	0,8	0,73	$2,47 \pm 0,08$	2,91	2,69
CaO	$9,11 \pm 0,45$	8,96	9,04	$38,65 \pm 1,81$	43,8	41,23
MgO	$3,17 \pm 0,35$	3,54	3,36	$3,91 \pm 0,37$	4,2	4,06
Na_2O	$13,35 \pm 1,49$	13,82	13,59	$0,59 \pm 0,15$	0,72	0,66
K_2O	$0,20 \pm 0,06$	0,17	0,19	$5,22 \pm 0,30$	6,69	5,96

<i>TiO₂</i>	0,05 ± 0,07	<0,10	-	0,16 ± 0,07	0,18	0,17
<i>MnO</i>	0,02 ± 0,03	<0,10	-	1,02 ± 0,10	1,4	1,21
<i>P₂O₅</i>	0,01 ± 0,02	<0,02	-	3,61 ± 0,21	3,86	3,74
<i>Cr₂O₃</i>	0,02 ± 0,09	-	-	0,02 ± 0,09	-	-
<i>ZrO₂</i>	< 0,01 ± 0,17	-	-	0,04 ± 0,17	-	-
<i>HfO₂</i>	< 0,01 ± 0,19	-	-	< 0,01 ± 0,19	-	-
<i>SO₃</i>	0,20 ± 0,05	0,22	0,21	2,95 ± 0,35	3,41	3,18
<i>BaO</i>	-	<0,10	-	-	<0,10	-
<i>SrO</i>	-	<0,10	-	-	<0,10	-
<i>Cl (Cl₂O)</i>	0,07	-	-	0,69	0,396	0,54 (0,67)
<i>Zn</i>	0,02	-	-	0,21	-	-
<i>Rb</i>	-	-	-	0,02	-	-
<i>Sr</i>	0,02	-	-	0,12	-	-
<i>Ba</i>	-	-	-	0,16	-	-
<i>C</i>	0,22 ± 0,06	-	-	7,27 ± 0,65	-	-
<i>Moduł R</i>	-	-	-	-	-	0,5
<i>Moduł M</i>	-	-	-	-	-	0,15
<i>Moduł K</i>	-	-	-	-	-	0,89
<i>Suma A</i>	-	-	-	-	-	27,45
<i>Suma B</i>	-	-	-	-	-	46,49
<i>Suma C</i>	-	-	-	-	-	13,54

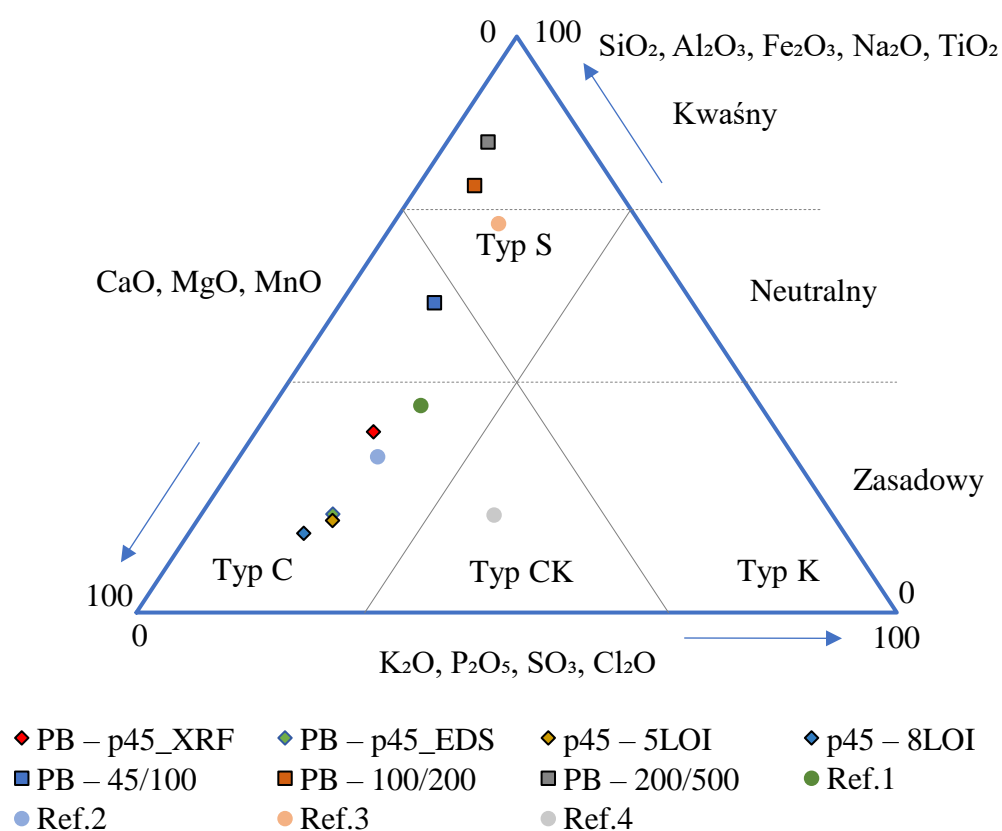
Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDS)

W tabeli 18 zestawiono wyniki badań wykonanych techniką EDS, gdzie dane przedstawiono w postaci elementarnej, dla udziałów masowych poszczególnych pierwiastków. W tabeli zamieszczono także wartości liczbowe, dla wybranych tlenków tych pierwiastków, które umieszczono w nawiasach, celem porównania obu analiz oraz scharakteryzowania rozpatrywanych popiołów, zgodnie z publikacją S. Vassileva [365] (rys. 38). Wartości liczbowe, dla poszczególnych tlenków zostały obliczone na podstawie ilorazu masy molowej i masy atomowej – w postaci iloczynu kationów tworzących dany tlenek, którego wyniki przemnożono następnie przez wartość elementarną. Tabela zawiera dane wykonanych analiz dla próbek: proszku szklanego, frakcji popiołów lotnych uzyskanych na skutek analizy sitowej (PB – p45, PB – 45/100, PB – 100/200, PB – 200/500), próbki popiołu lotnego, o frakcji poniżej 45 μm, po oznaczeniu strat prażenia w temperaturze 500 (PB – p45 5LOI) i 800°C (PB – p45 8LOI). W załączniku A, na rysunkach A10 – A16, przedstawiono przykładowe analizowane obszary oraz widma spektralne dla przedstawionych w poniższej tabeli próbek.

Tabela 18. Zestawienie analiz składu chemicznego EDS, dla próbek proszku szklanego szklanej, frakcji popiołów uzyskanych na skutek analizy sitowej, próbki popiołu lotnego po oznaczeniu strat prażenia w temperaturze 500 i 800°C. Wyniki zostały przedstawione jako wagowy udział procentowy pierwiastka, natomiast w nawiasach przedstawiono wartości liczbowe dla odpowiadających im tlenków.

<i>Symbol</i>	<i>Sztkto [%]</i>	<i>PB – p45 [%]</i>	<i>PB – 45/100 [%]</i>	<i>PB – 100/200 [%]</i>	<i>PB – 200/500 [%]</i>	<i>PB – p45 5LOI [%]</i>	<i>PB – p45 8LOI [%]</i>
<i>C</i>	1,6	9,8	10,3	8,2	8,4	4,4	1,6
<i>O</i>	44,5	39,5	37,3	40,5	42,4	37,7	32,9
<i>Si(SiO₂)</i>	34(72,7)	4,3(9,2)	18,8(40,2)	29,8(63,8)	33,1(70,8)	4,4(9,4)	3,9(8,3)
<i>Al(Al₂O₃)</i>	0,4(0,8)	0,8(1,5)	1,9(3,6)	1,7(3,2)	1,5(2,8)	0,8(1,5)	0,9(1,7)
<i>Fe(Fe₂O₃)</i>	0,6(0,9)	1,2(1,7)	2,1(3)	1,8(2,6)	1,6(2,3)	1,6(2,3)	1,9(2,7)
<i>Ca(CaO)</i>	7,7(10,8)	33(46,2)	19(26,6)	10,8(15,1)	7,5(10,5)	37,6(52,6)	44,6(62,4)
<i>Mg(MgO)</i>	1,8(3)	1,9(3,2)	1,6(2,7)	1(1,7)	0,7(1,2)	1,9(3,2)	2,9(4,8)
<i>Na(Na₂O)</i>	9,2(12,4)	0,5(0,7)	0,6(0,8)	0,6(0,8)	0,6(0,8)	0,3(0,4)	0,4(0,5)
<i>K(K₂O)</i>	0,2(0,2)	5,1(6,1)	5,4(6,5)	4,2(5,1)	3,3(4)	6,1(7,3)	4,9(5,9)
<i>Ti(TiO₂)</i>	-	0,1(0,2)	0,2(0,3)	0,1(0,2)	0,1(0,2)	0,1(0,2)	0,1(0,2)
<i>Mn(MnO)</i>	-	1,1(1,4)	0,8(1)	0,6(0,8)	0,4(0,5)	1,1(1,4)	1,8(2,3)
<i>P(P₂O₅)</i>	-	1,3(3)	1,2(2,7)	0,6(1,4)	0,5(1,1)	1,4(3,2)	1,8(4,1)
<i>S(SO₃)</i>	-	1,4(3,5)	0,6(1,5)	0,2(0,5)	-	1,6(4)	1,6(4)
<i>Cl(Cl₂O)</i>	-	0,6(0,7)	0,2(0,2)	0,1(0,1)	-	0,7(0,9)	0,6(0,7)
<i>Suma A</i>	-	13,3	48	70,5	76,9	13,8	13,5
<i>Suma B</i>	-	50,7	30,3	17,5	12,2	57,2	69,5
<i>Suma C</i>	-	13,4	11	7,1	5,1	15,4	14,8

Na podstawie wykonanych analiz stwierdzić można, że wraz ze zmianą wielkość frakcji zmianie ulega skład chemiczny popiołów lotnych, a zatem typ popiołu i jego odczyn pH. Na podstawie rysunku 38 stwierdzić można, że frakcja popiołu lotnego poniżej 45 µm (PB – p45) zalicza się do typu C i spośród badanych próbek cechuje się największą alkalicznością. Frakcja uzyskana jako przesiewu sita 100 µm (PB – 45/100) zaliczyć można jako popiół typu C o odczynie obojętnym, z przesiewu sita 200 µm (PB – 100/200) jako popiół typu S o odczynie kwaśnym, natomiast z przesiewu sita 500 µm (PB – 200/500) jako popiół typu S, który to cechuje się największą kwasowością.



Rys. 38. Wykres trójskładnikowy, opracowany na podstawie [365]. Klasyfikacja badanych frakcji popiołów lotnych, w zależności od proporcji sum poszczególnych tlenków metali, wyrażonej w % i znormalizowanej do 100%. ref.1 (biomasa drzewna) [425]; ref. 2 (odpady leśne) [426–428]; ref. 3 (drewno dębowe) [429, 430]; ref. 4 (drewno oliwne) [431].

Zauważono, że zmiana składu chemicznego, a zatem i ich typ/odczyn pH, przebiega gradientowo dla wszystkich analizowanych frakcji popiołów, zgodnie ze zwiększającą się średnicą ziarna (PB – p45 → PB – 45/100 → PB – 100/200 → PB – 200/500) – od najniższego i najwyższego stężenia pierwiastka Si/Ca do najwyższego i najniższego stężenia pierwiastka Si/Ca. Popiół lotny, o frakcji poniżej 45 μm (PB – p45 5LOI/8LOI), poddany wyprażaniu w temperaturze 500 i 800°C, pod względem proporcji sum poszczególnych tlenków nieznacznie różni się z popiołem w stanie wyjściowym. Wynika to z faktu, że na skutek wypalenia próbki zmieniają się wagi między poszczególnymi pierwiastkami, gdzie w trakcie obróbki cieplnej popiół traci pewien udział masy w postaci CO₂ (rys. 30), zależny od temperatury maksymalnej obróbki.

Nie zaobserwowano dla próbki szkła znaczących odchyień w składzie chemicznym, między zastosowanymi technikami pomiarowymi. Może wynikać to z faktu, że strukturalnie materiał ten cechuje się dużą jednorodnością w całej objętości. Techniki pomiarowe XRF oraz EDS wykazały istotne odchylenia w składzie chemicznym dla próbki popiołu lotnego. Może być to spowodowane różnicą w sposobie przygotowania próbki do badań wspomnianych metod badawczych. Technika EDS nie jest badaniem objętościowym, zatem rejestrowany sygnał dociera do detektora jedynie z powierzchni próbki. Oznacza to, że największy sygnał zarejestrowany zostanie dla cząstek o najmniejszej średnicy (cząstki o dużej zawartości Ca, zał. A17), gdyż te są w stanie pokryć znacznie większą powierzchnię. Wynika z tego, że badana próbka w takim stanie cechować będzie się niehomogenicznością, którą można wyeliminować w przypadku techniki XRF, gdzie próbka jest stapiana za pomocą odpowiednich topników, w wyniku czego rozkład pierwiastków w całej jej objętości jest bardziej jednorodny. Można przypuścić, że różnice w składzie chemicznym dla większych frakcji rozmiarowych między zastosowanymi technikami będą mniejsze, ze względu na mniejszą zawartość drobniejszych frakcji, bogatych w związki wapnia oraz ze względu na węższy przedział sum częstości dla średnicy zastępczej ziarna tych frakcji (rys. A2 – A5).

Oznaczenie składu fazowego komponentów

Badania ilościowego składu fazowego przedstawiono w tabeli 19 oraz w załączniku A, na rysunkach A20 – A24. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że badane próbki popiołu różnią się między sobą zawartością poszczególnych faz, gdzie największą różnicę zauważono dla frakcji poniżej 45 μm i frakcji rozmiarowej 200 – 500 μm . Próbki popiołu PB – p45, PB – 45/100, PB – 100/200, PB – 200/500 składają się z następujących faz: wollastonit, kwarc, krystalit, kalcyt, portlandyt, wapno, natomiast dla próbek PB – p45, PB – 45/100 nie zarejestrowano ugięcia promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalicznych dla trydymitu, a dla próbki PB – 200/500 brak odnotowało jedynie dla wapna. Stwierdzono także, że wraz ze wzrostem wielkości cząstek popiołu maleje zawartość faz takich jak: wollastonit, kalcyt, portlandyt, wapno, natomiast wzrasta zawartość faz kwarcu, krystalitu, trydymitu.

Przygotowana do badań próbka proszku szklanego cechuje się brakiem faz krystalicznych, na otrzymanym dyfraktogramie zaobserwowano jedynie charakterystyczne halo dla ciał amorficznych.

Głównymi związkami popiołu PB – p45 są: wollastonit, portlandyt, kwarc, kalcyt stanowiąc łącznie 82,12%, natomiast część amorficzna odpowiada za 14% przedstawionego ilościowego

składu fazowego. W trakcie badań ustalono, że w próbce mogą występować takie fazy jak: magnezyt, anhydryt, hematyt, peryklaz, apatyt, sylwin, jednak złożoność składu chemicznego oraz nakładające się na siebie pasma ugięć kątowych promieniowania rentgenowskiego, na dyfraktogramie, nie umożliwiają jednoznaczne potwierdzenie ich występowania, a zatem uwzględnienie tych faz w analizie ilościowej obarczone byłoby błędem. Dla próbki PB – 45/100 głównymi analizowanymi fazami są kwarc i wollastonit, stanowią one 69,45%, natomiast faza amorficzna odpowiada za 16,38% składu. Względem próbki PB – p 45 odnotowano znaczący spadek ilości kalcytu oraz portlandytu, łącznie z 36,45% do 6,24% oraz ponad dwukrotny wzrost zawartości kwarcu. Dla próbek PB – 100/200 oraz PB – 200/500 głównymi składnikami są kwarc, krystobalit oraz wollastonit, stanowią one odpowiednio: 95,36%, 95,27%. Skład fazowy próbki popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 µm wygrzewanej w temperaturze 800°C (PB – p45 8LOI), względem próbki w stanie wyjściowym, uległ zmianie. Głównymi fazami krystalicznymi są wapno, wollastonit oraz kwarc, stanowią 75,7% składu. Zaobserwowano zmniejszenie ilości fazy amorficznej oraz faz krystalicznych: kalcytu i portlandytu, natomiast istotnie zwiększyła się ilość wapna. Ich proporcje wynoszą odpowiednio: 13,86% do 36,45% oraz 34,78% do 1,91%.

Tabela 19. Zestawienie wyników analiz ilościowej składu fazowego, oznaczonego metodą Rietvelde, w programie TOPAS 6, dla badanych popiołów lotnych.

<i>Symbol</i>	<i>PB – p45 [%]</i>	<i>PB – 45/100 [%]</i>	<i>PB – 100/200 [%]</i>	<i>PB – 200/500 [%]</i>	<i>PB – p45 8LOI [%]</i>
<i>Wollastonit</i>	26,41	21,96	16,55	14,76	24,11
<i>Kwarc</i>	19,26	47,49	68,34	63,02	16,8
<i>Krystobalit</i>	1,97	7,17	10,47	17,49	2,26
<i>Trydymit</i>	-	-	1,33	1,92	-
<i>Kalcyt</i>	14,11	1,93	1,48	1,29	3,51
<i>Portlandyt</i>	22,34	4,31	1,72	1,52	10,35
<i>Wapno</i>	1,91	0,76	0,11	-	34,78
<i>Faza amorficzna</i>	14	16,38	-	-	8,19

Zauważone zmiany proporcji składu fazowego, między poszczególnymi próbkami, znajduje odzwierciedlenie w wykonanej analizie składu chemicznego (tab. 18), tj. ujemnej korelacji między pierwiastkami wapń i krzem dla zwiększającej się wielkości cząstek popiołu, w analizie

własnościach cieplnych (rys. 31), tj. zmniejszający się ubytek masy popiołu wraz ze wzrostem wielkości jego cząstek oraz danych przedstawionych w przeglądzie piśmiennictwa, dotyczącego charakterystyki popiołów lotnych pochodzenia biomasowego pod względem jakościowego składu fazowego.

Oznaczenie gęstości rzeczywistej

W tabeli 20 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości rzeczywistej dla proszku szklanego (SO) oraz popiołów lotnych o frakcji: poniżej 45 μm (PB – p45), 45 – 100 μm (PB – 45/100), 100 – 200 μm (PB – 100/200), 200 – 500 μm (PB – 200/500), a także frakcji poniżej 45 μm , dla próbek po oznaczeniu strat prażenia w temperaturze 500 (PB – p45 5LOI) i 800°C (PB – p45 8LOI). Zmierzona wartość gęstości rzeczywistej proszku szklanego (2,499 g/cm³) pokrywa się z wartością dla szkła typu float, którego gęstość rzeczywista wynosi 2,5 g/cm³, zgodnie z normą EN 572-1 [87]. Wartość gęstości rzeczywistej nie różni się znacząco dla analizowanych frakcji PB – 45/100, PB – 100/200 oraz PB – 200/500, pomiędzy którymi zauważono korelację ujemną, tj. wraz ze wzrostem wielkości cząstek maleje gęstość rzeczywista popiołu. Zależność ta widoczna jest także dla frakcji poniżej 45 μm , które zostały poddane obróbce cieplnej w temperaturze 500 i 800°C. Najniższą wartość gęstości rzeczywistej charakteryzuje frakcja PB – p45.

Wyniki te zbieżne są z wykonanymi analizami cieplnymi, SEM/EDS oraz oznaczonym składem fazowym, gdzie dla frakcji PB – p45, w porównaniu do pozostałych analizowanych frakcji, zauważyć można znaczącą obecność toryfikatu (rys. 33) i portlandytu (tab. 19), których gęstość rzeczywista jest najniższa spośród wyodrębnionych faz, odpowiednio około 1,5 – 1,7 g/cm³ [432, 433] oraz 2,26 g/cm³ [434] oraz niewielką ilość wapna, którego gęstość rzeczywista jest najwyższą spośród wyodrębnionych faz – 3,35 g/cm³ [435]. Stąd też wynikać może znacząca różnica wartości gęstości rzeczywistej frakcji PB – p45 przed (2,586 g/cm³) i po obróbce cieplnej w temperaturze 500°C (2,790 g/cm³), gdzie najprawdopodobniej za wzrost wartości gęstości rzeczywistej odpowiada redukcja portlandytu do tlenku wapna i w 800°C (2,977 g/cm³), gdzie najprawdopodobniej za wzrost wartości gęstości rzeczywistej odpowiada redukcja portlandytu oraz kalcytu do tlenku wapnia. Otrzymane wyniki pomiaru gęstości rzeczywistej dla próbki PB – p45 8LOI pokrywają się z danymi literaturowymi [436], gdzie dla analizowanych popiołów z biomasy drzewnej wartość ta wynosiła 2,97 g/cm³. Autorzy [437] podali wartość gęstości rzeczywistej równą 2,41 g/cm³, natomiast autorzy [438] podali przedział wartości od 2,35 do 2,76 g/cm³.

Tabela 20. Zestawienie wyników pomiarów wartości gęstości rzeczywistej dla proszku szklanego oraz frakcji popiołów lotnych wraz z popiołami obrabianymi cieplnie.

<i>Material</i>	<i>Gęstość rzeczywista [g/cm³]</i>
<i>SO</i>	2,499
<i>PB – p45</i>	2,586
<i>PB – 45/100</i>	2,722
<i>PB – 100/200</i>	2,698
<i>PB – 200/500</i>	2,685
<i>PB – p45 5LOI</i>	2,790
<i>PB – p45 8LOI</i>	2,977

Podsumowanie

Na podstawie wykonanych analiz stwierdzono, że do dalszych badań wykorzystany zostanie popiół lotny o frakcji poniżej 45 μm (PB – p45) ze względu na zbliżony rozkład wielkości cząstek, z badanym proszkiem szklanym, w wyniku czego powinna zwiększyć się jednorodność struktury porowatej szkieł spienionych, ponieważ cząstki popiołu cechują się znacznie wyższą temperaturą mięknięcia (tab. 15), przez co nie będzie zachodziła konieczność jego rozdrobnienia za pomocą młynka, co z kolei poprawi ekonomię podjętego przedsięwzięcia. Ponadto popiół PB – p45 wykazuje znacznie większą zawartością związków lotnych (rys. 31), rozkładających się w pożądanym przedziale temperaturowym, w porównaniu do pozostałych frakcji popiołu, co przełoży się może na większe pęcznienie szkieł spienionych oraz cechuje się większą zawartością wapnia (tab. 17) obecnego w temperaturze spieniania w postaci tlenku wapnia (tab. 19), który może wejść w reakcję z stopionym szkłem, potencjalnie poprawiając jego wytrzymałość mechaniczną, a także poprawić może jego odporność na korozję, zgodnie z informacjami przedstawionymi w podrozdziale 0.

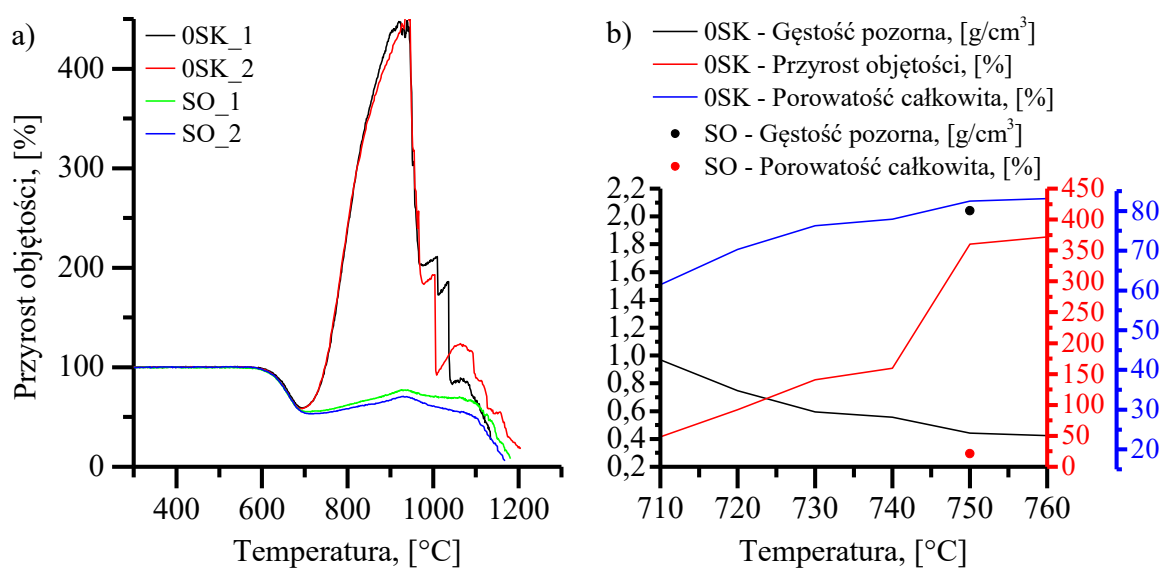
7.4.2. Wpływ proporcji komponentów oraz parametrów obróbki cieplnej na możliwość wytwarzania szkieł spienionych

Analiza wpływu ilości gliceryny na wybrane własności wytworzonych materiałów oraz wyznaczenie minimalnej temperatury obróbki cieplnej

Ustalenie wpływu poszczególnych komponentów, w przygotowanych zestawach oraz wpływu warunków cieplno-czasowych rozpoczęto od ustalenia zależności między udziałem masowym gliceryny, a zmianą objętości oraz gęstości pozornej szkieł spienionych. W tym celu przygotowano wypraski, wytworzone za pomocą prasy hydraulicznej, zawierające 0% (brak

jakichkolwiek dodatków), 1%, 3%, 5% oraz 10% udziału masowego gliceryny, resztę masy stanowiło natomiast szkło. Badanie to zrealizowano dla wartości temperatury wynoszącej 800°C, którą przyjęto na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego, uwzględniającego skład chemiczny przygotowanego do badań szkła. Na podstawie wykonanych badań ustalono, że dodatek stanowiący 1% udziału masowego jest optymalny dla celów wytworzenia szkła spienionego, cechującego się gęstością pozorną wynoszącą 0,35 g/cm³ oraz porowatością całkowitą wynoszącą 86,22%. Jego dodatek spowodował zwiększenie objętości materiału o około 432%, względem próbki obrabianej cieplnie bez jakichkolwiek dodatków. Wzrost udziału masowego gliceryny nie spowodował zmniejszenia się wartości gęstości pozornej oraz zwiększenia wartości porowatości całkowitej. Wyniki dla wykonanych badań zamieszczono w załączniku B, na rysunku B1. Na ich podstawie przyjęto, że w kolejnych badaniach ukierunkowanych na ustalenie możliwości wytwarzania szkieł spienionych z dodatkiem komponentu w postaci popiołu lotnego o frakcji poniżej 45µm (PB – p45), każdy zestaw zawierać będzie komponent w postaci gliceryny, stanowiący 1% jego całkowitej masy. Następnie, na podstawie badań wykonanych za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego dla próbek szkła oraz szkła z udziałem masowym wynoszącym 1% gliceryny, ustalono najniższą oraz najwyższą możliwą wartość temperatury obróbki cieplnej, dla celów wytwarzania szkieł spienionych, oznacza to, że podjęto w ten sposób próbę ustalenia zakresu wartości temperatury spieniania, stabilności powstającej struktury porowatej szkieł spienionych, uzależnionej od wartości lepkości szkła. W tym celu, na podstawie mikroskopii wysokotemperaturowej przeanalizowano zmianę objętości badanych próbek w funkcji temperatury oraz wyznaczono jej charakterystyczne punkty, temperaturę maksymalnej objętości (V_{MAX}) oraz temperaturę mięknięcia (T_M). Wyznaczone krzywe pomiarowe zależności przyrost objętości-temperatura, dla badanych próbek, przedstawiono na rysunku 39a. Ustalono, że próbki niezawierające dodatku gliceryny najniższą wartość objętości osiągnęły dla wartości temperatury 706°C (SO_1) oraz 712°C (SO_2), natomiast najwyższą dla wartości temperatury 927°C (SO_1) oraz 930°C (SO_2), gdzie wartość objętości nie przekroczyła wartości objętości zarejestrowanej na początku obydwu badań, natomiast temperatura mięknięcia, zgodnie z danymi przedstawionymi w podrozdziale 7.4.1, wyniosła 727°C, dla obu badanych próbek. Na podstawie badań wykonanych dla zestawu zawierającego 1% udziału masowego gliceryny, stwierdzono, że najniższą wartość objętości badane próbki osiągnęły dla wartości temperatury 695°C (OSK_1) oraz 694°C (OSK_2), najwyższą dla wartości temperatury 939°C (OSK_1) oraz 937°C (OSK_2), natomiast temperatura mięknięcia wyniosła 714°C (OSK_1) oraz 713°C (OSK_2). Ponadto zauważono, że wartość

objętości z początku badania, w przeciwieństwie do zestawów niezawierających gliceryny, została przekroczona gdy wartość temperatury badanych próbek równa była 748°C , dla każdej z badanej próbki. Na tej podstawie, z przygotowanego zestawu szkło-gliceryna, wykonano analizę wpływu wartości temperatury obróbki cieplnej na gęstość pozorną, przyrost objętości oraz porowatość całkowitą, celem realizacji przyjętego planu badań, tj. wyznaczenia minimalnej wartości temperatury obróbki cieplnej umożliwiającej wytworzenie szkieł spienionych. Badania zrealizowano dla przygotowanych za pomocą prasy hydraulicznej wyprasek, obrabianych cieplnie w piecu laboratoryjnym, dla serii odrębnych procesów obróbki cieplnej w przedziale temperaturowym: od 710 do 760°C , co 10°C (OSK). Przyjęty został on na podstawie mikroskopii wysokotemperaturowej, tj. wartości minimalnej objętości, temperatury mięknięcia oraz temperatury zrównania się objętości próbki w trakcie badania z jej wartością pierwotną, po jej uprzednim spadku, wynikającego z spiekania się cząstek szkła. Wyniki wpływu przyjętego reżimu temperaturowego na wybrane własności przedstawiono na rysunku 39b. Ustalono, że najniższą temperaturą obróbki cieplnej jest temperatura 750°C . Dla tej wartości temperatury zauważono istotną zmianę wartości objętości, względem próbki obrabianej cieplnie w temperaturze $740, 760^{\circ}\text{C}$ oraz względem próbki referencyjnej obrabianej cieplnie w temperaturze 750°C , wytworzonej wyłącznie z szkła (SO), którą wykorzystano do obliczenia przyrostu objętości badanych próbek. Próbka obrabiana cieplnie w temperaturze 740°C zwiększyła swoją objętość względem próbki referencyjnej o 159%, próbka obrabiana cieplnie w temperaturze 750°C o 360%, natomiast próbka obrabiana cieplnie w temperaturze 760°C o 372%. Największą różnicę w porowatości całkowitej zauważono między próbkami obrabianymi w temperaturze 710 (61%) oraz 720°C (70%), wyniosła ona 9 punktów procentowych, natomiast najmniejsza między próbkami obrabianymi cieplnie w temperaturze 750 (82,5%) oraz 760°C (83,2%) – 0,7 punktu procentowego. Porowatość całkowita próbki obrabianej cieplnie w temperaturze 740°C wyniosła 78%, różniąc się o około 5 punktów procentowych względem próbki obrabianej cieplnie w temperaturze 750°C . Podobną zależność zauważono dla gęstości pozornej, gdzie największą gęstością cechowała się próbka obrabiana cieplnie w temperaturze 710°C – $0,969\text{ g/cm}^3$, natomiast najmniejszą obrabiana cieplnie w temperaturze 760°C – $0,424\text{ g/cm}^3$. Próbki obrabiane w temperaturze 740 oraz 750°C cechowały się gęstością pozorną wynoszącą, odpowiednio, $0,556\text{ g/cm}^3$ oraz $0,441\text{ g/cm}^3$. Stwierdzić można zatem, że dodatek gliceryny istotnie wpływa na własności wytwarzanych materiałów, gdyż szkło obrabiane cieplnie w temperaturze 750°C bez jego dodatku cechuje się wartością porowatości wynoszącą 19% oraz wartością gęstości pozornej wynoszącą $2,040\text{ g/cm}^3$.



Rys. 39. Wykresy dla badanych próbek szkła (SO) oraz zestawu z udziałem masowym 1% gliceryny (OSK): a) mikroskopia wysokotemperaturowa, badanie zmiany objętości, w funkcji temperatury; b) charakterystyka własności wytworzonych materiałów w zależności od maksymalnej temperatury obróbki cieplnej.

Analiza wpływu ilości popiołu lotnego na wybrane własności wytworzonych materiałów oraz wyznaczenie maksymalnej temperatury obróbki cieplnej

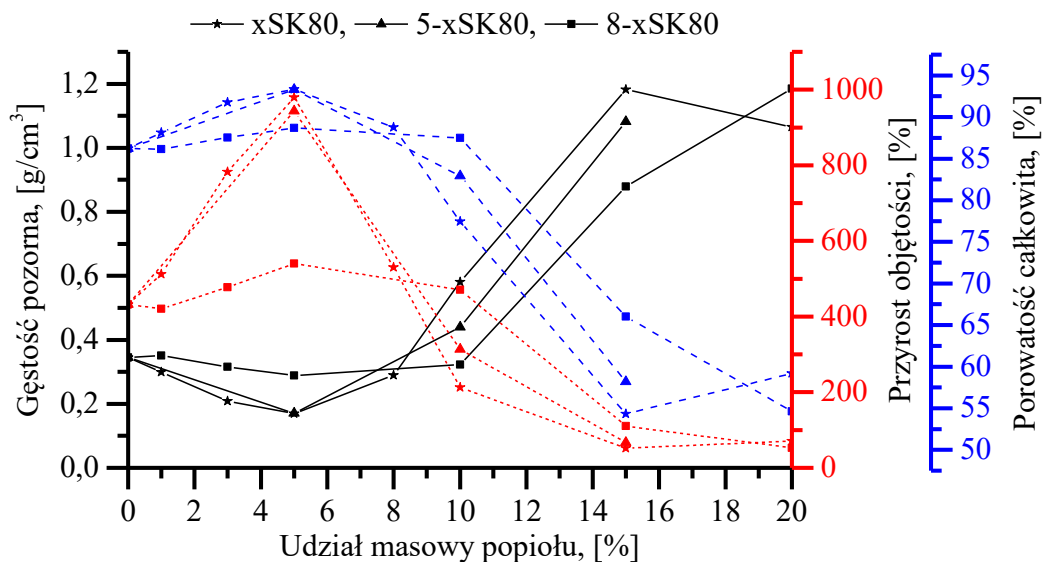
Badania wpływu ilości popiołu lotnego w zestawie komponentów, podobnie jak dla zestawu zawierającego wyłącznie komponent gliceryny, wykonano dla wytworzonych za pomocą prasy hydraulicznej serii wyprasek, które następnie obrabiano cieplnie w piecu laboratoryjnym w temperaturze wynoszącej 800°C. Przygotowano 3 typy zestawów, w których zmianie pod względem jakościowym ulegał popiół lotny. Pierwszy typ zestawów zawierał komponent popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 μm , w postaci wyjściowej (xSK80). Drugi typ zestawów zawierał tożsamy popiół lotny, lecz zmodyfikowany poprzez usunięcie części lotnych znajdujących się w popiele, których temperatura rozkładu cieplnego przypada poniżej temperatury spiekania cząstek szkła; modyfikację tę wykonano w temperaturze 500°C (5-xSK80). Temperatura ta wyznaczona została na podstawie wykonanych analiz cieplnych badanych popiołów, przedstawionych w podrozdziale 7.4.1. Trzeci typ zestawów, analogicznie do poprzedniego, zawierał popiół lotny zmodyfikowany w temperaturze 800°C (8-xSK80), gdzie usunięto części lotne powstające na skutek rozkładu cieplnego związków znajdujących się w popiele lotnym, a których temperatura rozkładu przekracza temperaturę spiekania cząstek szkła. Dzięki takiemu działaniu o informacje dotyczące wpływu na proces wytwarzania piany, struktury porowatej,

poszczególnych związków znajdujących się w popiele oraz wpływu na własności wytworzonych materiałów. Dla każdego z trzech typu zestawu przygotowano kilka mieszanin komponentów, różniących się procentowym udziałem masowym popiołu lotnego. Wyniki wykonanych badań wpływu ilości popiołu lotnego na wybrane własności wytworzonych w piecu laboratoryjnym materiałów (przygotowanych z opisanych trzech rodzajów zestawów oraz ich wariantów), a zatem badania możliwości wytworzenia szkielek spienionych z dodatkiem popiołów lotnych, przedstawiono na rysunku 40. Dla badania przyrostu objętości wytworzonych materiałów, jako materiał referencyjny wykorzystano próbkę wytworzoną z szkła bez dodatków, obrabianą cieplnie w temperaturze 800°C, natomiast porównując wyniki pomiędzy typami zestawów, jako punkt odniesienia przyjęto pierwszy typ zestawów, natomiast między poszczególnymi typami wytworzone próbki porównywano względem tożsamej zawartości popiołu. Stwierdzono, że dodatek popiołu lotnego do zestawu ma wpływ na własności wytwarzanych materiałów. Najmniejszą różnicę badanych własności zaobserwowano między pierwszym i drugim typem zestawów, tj. zawierającym popiół w stanie wyjściowym oraz popiół obrabiany cieplnie w temperaturze 500°C, natomiast największą i zarazem znaczącą różnicę badanych własności zauważono między wspomnianymi typami zestawów, a trzecim typem zestawów. Największą różnicę przyrostu objętości zauważono między pierwszym (213%) i trzecim (471%) typem zestawów, dla próbek zawierających 10% popiołu, różnica ta wyniosła 121%, najmniejszą różnicę zaobserwowano dla pierwszego (979%) oraz drugiego (943%) typu zestawów, dla próbek zawierających 5% popiołu, a różnica ta wyniosła 3,7%. Istotną różnicę zauważono także dla pierwszego (52%) i trzeciego (110%) typu zestawów, dla próbek zawierających 15% popiołu, gdzie różnica przyrostu objętości wyniosła 112%. Spośród wszystkich typów zestawów najmniejszą wartość przyrostu objętości odnotowano dla zestawu pierwszego, dla próbki zawierającej 15% popiołu – 52% oraz trzeciego, dla próbki zawierającej 20% popiołu – 53%, natomiast największą dla pierwszego typu, dla próbki zawierającej 5% popiołu – 979% oraz dla drugiego typu zestawów, dla próbki zawierającej 5% popiołu – 943%. Zauważono, że trzeci typ zestawów, jako całość, cechował się najmniejszym przyrostem objętości wytworzonych materiałów, jednak w porównaniu do pozostałych przyrost ten cechował się względnie stałą zmianą wartości objętości, dla udziału masowego popiołu od 1 do 10%, w zakresie od 420 do 540%, gdzie dla pierwszego typu zestawów największy przyrost objętości odnotowano dla udziału masowego popiołu od 1 do 8%, lecz odnotowano znaczącą rozbieżność wartości przyrostu objętości, od 512 do 979%. Zauważono, że dla badanych trzech typów zestawów, zwiększenie udziału masowego popiołu, kolejno, powyżej wartości 8, 5 i 10% sprawia, że

przyrost objętości jest znacząco mniejszy względem zestawu niezawierającego popiołu lotnego, tj. próbki wytworzonej z dodatkiem komponentu gliceryny w ilości 1% masy. Analizując porowatość całkowitą, zauważono, że największą różnicę wartości zauważono między pierwszym (54%) i trzecim (66%) typem zestawów, dla próbek zawierających 15% popiołu, gdzie należy zaznaczyć, że wartości te są jednymi z najniższych, gdyż zauważono, że dla odpowiednio pierwszego, drugiego oraz trzeciego typu zestawów, dodatek popiołu przekraczający, kolejno 8% (89%), 10% (83%), 10% (88%) masy całkowitej zestawu spowodował znaczący spadek wartości porowatości całkowitej. Najmniejszą różnicę wartości porowatości całkowitej zauważono między pierwszym (93,4%) oraz drugim (93,3%) typem zestawów, dla próbek zawierających 5% popiołu. Dla wymienionych typów zestawów zauważono także największy przyrost wartości porowatości całkowitej, w zakresie od 1 do 5% udziału masowego popiołu w zestawie, względem zestawu niezawierającego popiołu, a relacja wartości porowatości całkowitej między zestawem nie zawierającym popiołu i zawierającym popiół lotny, jest tożsama z analizą wykonaną dla badania przyrostu objętości. Tożsamą relację zauważono także dla analizowanych wartości gęstości pozornej, gdzie najniższą wartość gęstości pozornej zaobserwowano dla pierwszego (0,170 g/cm³) oraz drugiego (0,171 g/cm³) typu zestawów, dla próbek zawierających 5%, natomiast największą dla pierwszego (1,182 g/cm³) oraz trzeciego (1,185 g/cm³), dla próbek zawierających, odpowiednio, 15% masy oraz 20% masy popiołu. Zwiększanie udziału masowego popiołu lotnego, ponad przedstawioną na rysunku 40 wartość 20% masy całkowitej, nie skutkowało pożądanym zwiększeniem porowatości całkowitej oraz obniżeniem wartości gęstości pozornej. Na podstawie wykonanej analizy zauważyć można zatem relację między omawianymi własnościami, wraz z przyrostem objętości zwiększa się wartość porowatości całkowitej oraz maleje wartość gęstości pozornej. Spośród przygotowanych zestawów, do dalszych badań wybrano pierwszy typ zestawów, dla udziału masowego popiołu od 1 do 10%.

Maksymalną temperaturę obróbki cieplnej, dla wybranych zestawów komponentów, wyznaczono za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej, celem ustalenia przedziału temperatury obróbki cieplnej, dla celów wytwarzania szkieł spienionych, na podstawie których wykonana zostanie analiza wpływu warunków czasowo-cieplnych na własności materiałów otrzymanych ze przygotowanych zestawów komponentów. Stąd, na podstawie otrzymanych wykresów wartości przyrostu objętości w funkcji temperatury, ustalono wartości dla temperatury objętości maksymalnej (V_{MAX}), dla wybranych zestawów komponentów (wykonane za pomocą

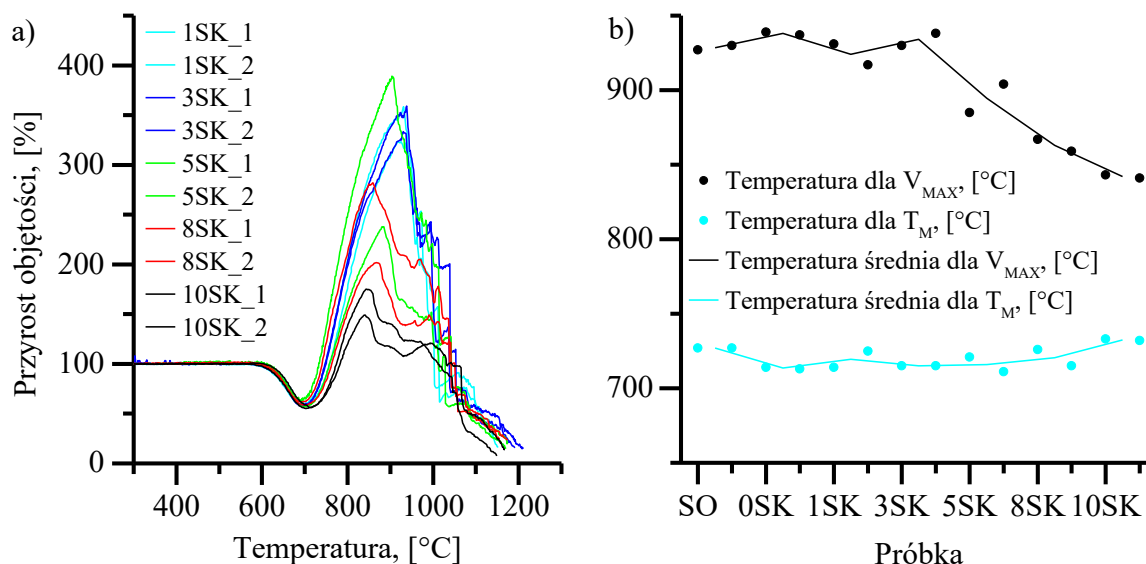
mikroskopu wysokotemperaturowego zdjęcia badanych próbek, dla temperatury objętości maksymalnej, przedstawiono w załączniku na rysunku B2).



Rys. 40. Wykres przedstawiający zależność między procentowym udziałem masowym popiołu lotnego w zestawie komponentów, a wybranymi właściwościami wytworzonych na ich podstawie materiałów, gdzie x to procentowy udział masowy popiołu w zestawie. Liczby 5 oraz 8, w legendzie, dotyczą zestawów zawierających popiół lotny obrabiany w temperaturze, odpowiednio, 500 i 800°C.

Przebieg otrzymanych za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego krzywych pomiarowych zestawiono na rysunku 41a, natomiast na rysunku 41b, przedstawiono wyznaczone dla badanych próbek wartości temperatury objętości maksymalnej, dla których wykreślono krzywą, którą otrzymano poprzez obliczenie średniej dla dwóch pomiarów, próbek o jednakowym składzie komponentów. Na rysunku 41b zamieszczono także wartości temperatury mięknięcia dla poszczególnych zestawów komponentów, wyznaczając dla nich także wartość średnią. Ten sposób przedstawienia danych pomiarowych umożliwił wizualną reprezentację zmiany zakresu temperatury użytecznej z punktu widzenia wytwarzania szkieł spienionych, ponieważ przyjęto, że temperatura objętości maksymalnej stanowi granicę stabilności cieplnej powstającej piany. Zauważyć można, że wraz ze zwiększającym się udziałem masowym popiołu w zestawie komponentów, zmniejszeniu ulega temperatura objętości maksymalnej, gdzie dla próbek 1SK, 8SK oraz 10SK jej średnia wartość wyniosła, odpowiednio, 924, 863 oraz 842°C, natomiast nieznacznie zwiększeniu uległa temperatura mięknięcia zestawu. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem udziału masowego popiołu w zestawie, zmniejszeniu ulega zakres

temperatury użytecznej z punktu widzenia wytwarzania szkieł spienionych, dla badanego przedziału zawartości popiołu. Na podstawie wykonanych badań przyjęto, że maksymalną temperaturą obróbki cieplnej będzie temperatura dla wartości 850°C .



Rys. 41. Wykresy dla badanych próbek: a) mikroskopia wysokotemperaturowa, badanie zmiany objętości, w funkcji temperatury; b) wpływ składu komponentów badanych zestawów na wartość temperatury objętości maksymalnej (V_{MAX}) oraz temperatury mięknięcia (T_M).

Dla przedstawionych na rysunku 41a zestawów komponentów oznaczono także charakterystyczne temperatury topliwości, które zostały przedstawione w załączniku, w tabeli B1, gdzie dla zamieszczonych wartości temperatury objętości maksymalnej (V_{MAX}), w tabeli 21, przedstawiono zakres wartości lepkości MWT_{VFT} (dla danych z mikroskopu wysokotemperaturowego) oraz lepkości LSC_{VFT} (dla danych z oznaczonego składu chemicznego), użytecznych z punktu widzenia wytwarzania szkieł spienionych, tj. dla zakresu temperatury od 750°C do temperatury V_{MAX} , badanej próbki. Wartość lepkości obliczono na podstawie badań przedstawionych w podrozdziale 7.4.1, dla próbek szkła. Zaznaczyć należy, że wartości lepkości powinny się oznaczyć dla każdego z zestawów komponentów osobno, na podstawie charakterystycznych temperatur topliwości, jednakże, ze względu na spienianie się badanych zestawów w trakcie pomiarów, uznano, że wartości wyznaczonych lepkości obarczona byłaby błędem, gdyż zaobserwowano znaczącą różnicę charakterystycznych temperatur topliwości między próbkami szkła, a zestawami komponentów, co nie może zostać uzasadnione zmianą składu chemicznego, gdyż ten jest relatywnie niewielki, szczególnie dla zestawu komponentów z wyłącznym dodatkiem gliceryny. Stąd przedstawione wartości lepkości

odzwierciedlać będą przybliżony, opisowy charakter. Na podstawie wykonanych badań przyjęto, że z wytypowanych zestawów komponentów szkła spienione wytwarzane będą dla temperatury obróbki cieplnej wynoszącej: 750, 800 oraz 850°C. Wartość lepkości dla wymienionych wartości temperatury przedstawiono w tabeli 22, obliczonych na podstawie MWT_{VFT} oraz LSC_{VFT} .

Tabela 21. Zestawienie przedziału wartości lepkości dla badanych zestawów komponentów, dla zakresu temperatury od 750°C do temperatury V_{MAX} .

<i>Próbka</i>	<i>Lepkości logη MWT_{VFT} [dPas]</i>	<i>Lepkości logη LSC_{VFT} [dPas]</i>
OSK – 1	5,96 – 4,22	7,05 – 4,63
OSK – 2	5,96 – 4,23	7,05 – 4,65
1SK – 1	5,96 – 4,27	7,05 – 4,71
1SK – 2	5,96 – 4,36	7,05 – 4,84
3SK – 1	5,96 – 4,28	7,05 – 4,72
3SK – 2	5,96 – 4,23	7,05 – 4,64
5SK – 1	5,96 – 4,59	7,05 – 5,17
5SK – 2	5,96 – 4,45	7,05 – 4,97
8SK – 1	5,96 – 4,73	7,05 – 5,38
8SK – 2	5,96 – 4,80	7,05 – 5,47
10SK – 1	5,96 – 4,94	7,05 – 5,66
10SK – 2	5,96 – 4,95	7,05 – 5,69

Tabela 22. Zestawienie wartości lepkości dla wybranych wartości temperatury.

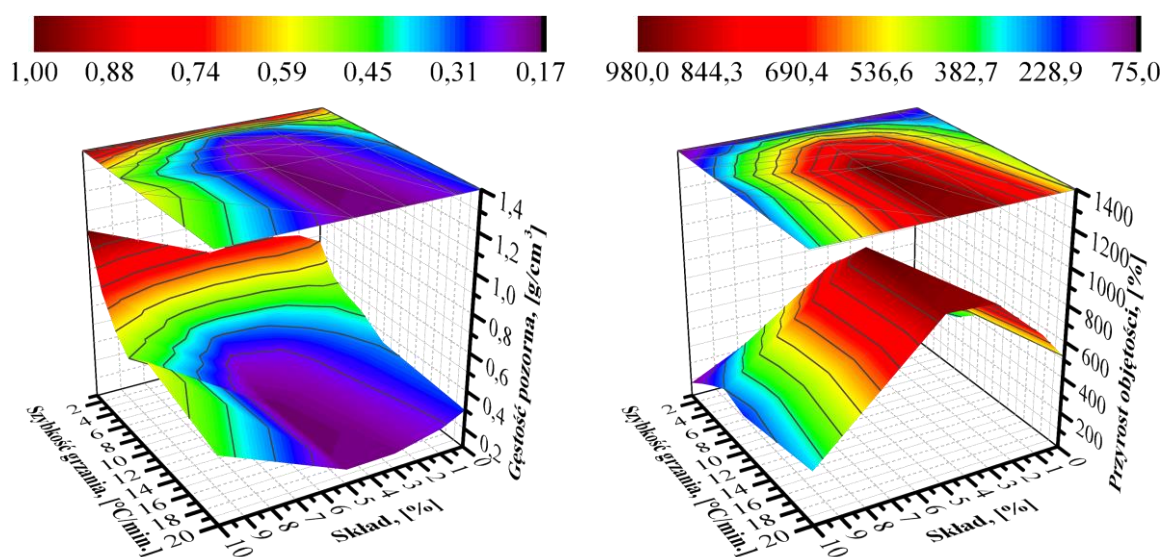
<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Lepkość MWT_{VFT} – logη [dPas]</i>	<i>Lepkość LSC_{VFT} – logη [dPas]</i>
750	5,96	7,05
800	5,36	6,25
850	4,87	5,58

Analiza wpływu parametrów obróbki cieplnej na możliwość wytworzenia szkieł spienionych oraz wybranych własności materiałów wytworzonych z przygotowanych zestawów komponentów

Na podstawie wykonanego przeglądu literatury ustalono, że parametry takie jak: szybkość grzania, czas wygrzewania oraz temperatura wygrzewania, odgrywają kluczową rolę dla kształtującej się podczas obróbki cieplnej piany. Stąd też, dla wybranych zestawów komponentów, na podstawie wyników badań przedstawionych w poprzednich podrozdziałach pracy, postanowiono wytworzyć szkła spienione oraz określić między nimi zmiany objętości oraz gęstości pozornej, zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 7.3. Jako materiał referencyjny

dla obliczenia procentowego przyrostu objętości wykorzystano próbkę szkła bez dodatków, obrabianą cieplnie w korespondującej z wykonywaną analizą temperaturą, zmianę gęstości pozornej oraz porowatości całkowitej wytworzonych próbek referencyjnych przedstawiono w załączniku, na rysunku B3.

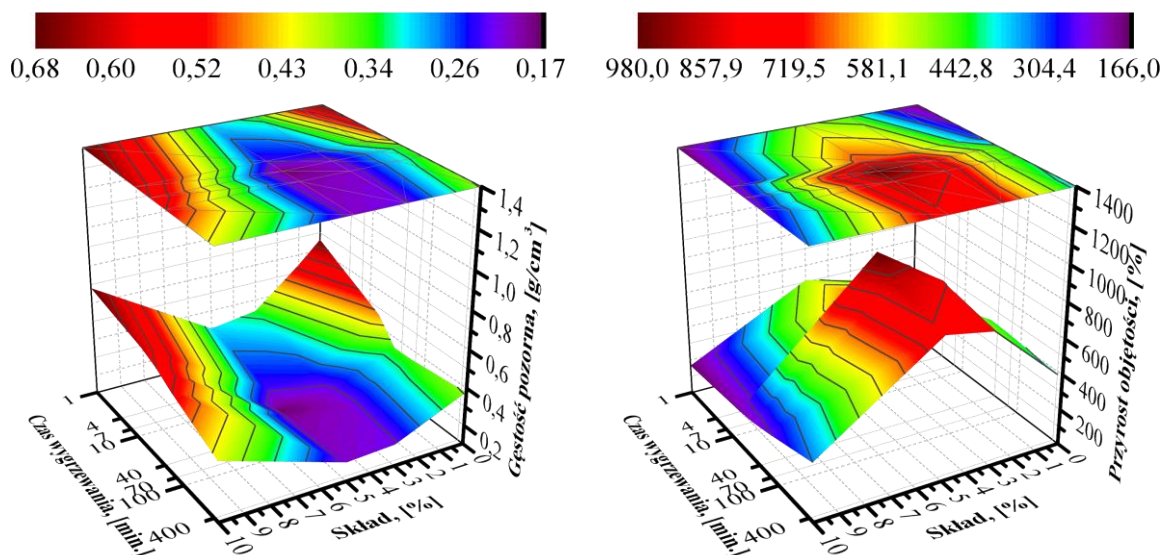
Analizując uzyskane dane, przedstawione na rysunku 42, dla wpływu szybkości grzania oraz składu zestawów na gęstość pozorną oraz przyrost objętości, zauważono zależności i korelację między rozważanymi parametrami, a badanymi własnościami materiałów. Wzrost szybkości grzania w większości przypadków prowadzi do spadku gęstości pozornej. Dla serii próbek OSK gęstość pozorna zmniejsza się od $0,666 \text{ g/cm}^3$, dla szybkości grzania 1°C/min , do $0,299 \text{ g/cm}^3$, dla szybkości grzania 20°C/min . Na podstawie zauważonej korelacji stwierdzić można, że wyższe szybkości grzania prowadzą do powstawania bardziej porowatej struktury materiału. Ponadto zauważono, że zwiększenie udziału masowego popiołu w zestawie, także istotnie wpływa na zmianę wartości gęstości pozornej. Zauważono podobną tendencję dla wszystkich pozostałych próbek, poza serią próbek dla wartości szybkości grzania 1°C/min , gdzie dodatek popiołu przyczynił się do zwiększenia wartości gęstości pozornej oraz dla próbki 10SK dla wartości szybkości grzania 10°C/min ($0,581 \text{ g/cm}^3$), gdzie wartość gęstości pozornej była większa w porównaniu do próbki wytworzonej z szybkością grzania równą 7°C/min ($0,504 \text{ g/cm}^3$). Zauważono także, że próbki o największej zawartości popiołu lotnego (10SK) charakteryzują się największą gęstością pozorną, spośród badanych zestawów, szczególnie dla niskich szybkościach grzania. Przykładowo, próbka 10SK dla szybkości grzania 1°C/min charakteryzuje się gęstością pozorną wynoszącą $1,001 \text{ g/cm}^3$, jest to zarazem najwyższa wartość dla wszystkich badanych zestawów i serii. Najniższe wartości gęstości pozornej zaobserwowano dla zestawów zawierających 3 oraz 5% udziału masowego popiołu, dla wartości szybkości grzania wynoszących 7, 10 oraz 20°C/min , których wartości wyniosły $0,170 \text{ g/cm}^3$ (5% popiołu w zestawie – 10°C/min), $0,178 \text{ g/cm}^3$ (5% popiołu w zestawie – 20°C/min), $0,182 \text{ g/cm}^3$ (3% popiołu w zestawie – 20°C/min), $0,194 \text{ g/cm}^3$ (5% popiołu w zestawie – 7°C/min), $0,209 \text{ g/cm}^3$ (3% popiołu w zestawie – 10°C/min). Zauważono także, że wzrost szybkości grzania prowadzi również do zwiększenia przyrostu objętości wytworzonych materiałów, największym przyrostem objętości cechowały się zestawy zawierające 5% udziału masowego popiołu, natomiast najmniejszym, te w których popiół lotny stanowił 10% masy całkowitej. Na podstawie wykonanej analizy wpływu szybkości grzania na wybrane własności, przyjęto, że szkła spienione, dla celów dalszych badań, wytwarzane będą dla wartości szybkości grzania 10°C/min .



Rys. 42. Wykresy 3D przedstawiające wpływ szybkości grzania oraz składu komponentów, dla przygotowanych zestawów (zawartości popiołu lotnego), na: a) gęstość pozorną; b) przyrost objętości.

Analizując uzyskane dane, przedstawione na rysunku 43, dla wpływu czasu wygrzewania oraz składu zestawów na gęstość pozorną oraz przyrost objętości, zauważono, że największe zmniejszenie wartości gęstości pozornej oraz największy przyrost objętości spowodowało wydłużenie czasu wygrzewania do wartości 30 min, gdzie największe wartości dla gęstości pozornej oraz najmniejszy przyrost objętości zauważono dla wartości czasu wygrzewania wynoszącego 1 min. Zwiększenie czasu wygrzewania ponad wartość 30 min. nie przyczyniło się do istotnej zmiany wartości gęstości pozornej, jak i przyrostu objętości. Zauważono natomiast przeciwną tendencję, wartości te, odpowiednio, uległy zwiększeniu oraz pomniejszeniu, z wyjątkiem próbek 10SK oraz próbki 3SK, dla czasu wygrzewania 60 min, lecz odnotowane różnice są niewielkie, gdzie próbka 3SK dla czasu wygrzewania 30 min. cechuje się wartością gęstości pozornej 0,209 g/cm³, natomiast próbka dla czasu wygrzewania 60 min. cechuje się wartością gęstości pozornej 0,199 g/cm³. Zawartość popiołu lotnego, dla udziału masowego wynoszącego do 5%, istotnie wpływa na obniżenie gęstości pozornej. Zauważono, że dla wartości czasu wygrzewania wynoszącego 1 min. wartość gęstości pozornej dla próbki 0SK (0,660 g/cm³) ulega zmniejszeniu o 54,9% względem próbki 5SK (0,298 g/cm³). Największą wartość gęstości pozornej zaobserwowano dla próbki 10SK, dla czasu wygrzewania wynoszącego 1 min (0,681 g/cm³), natomiast najmniejszą wartość gęstości pozornej dla próbki 5SK, dla czasu wygrzewania wynoszącego 30 min (0,170 g/cm³). Na podstawie wykonanej analizy wpływu

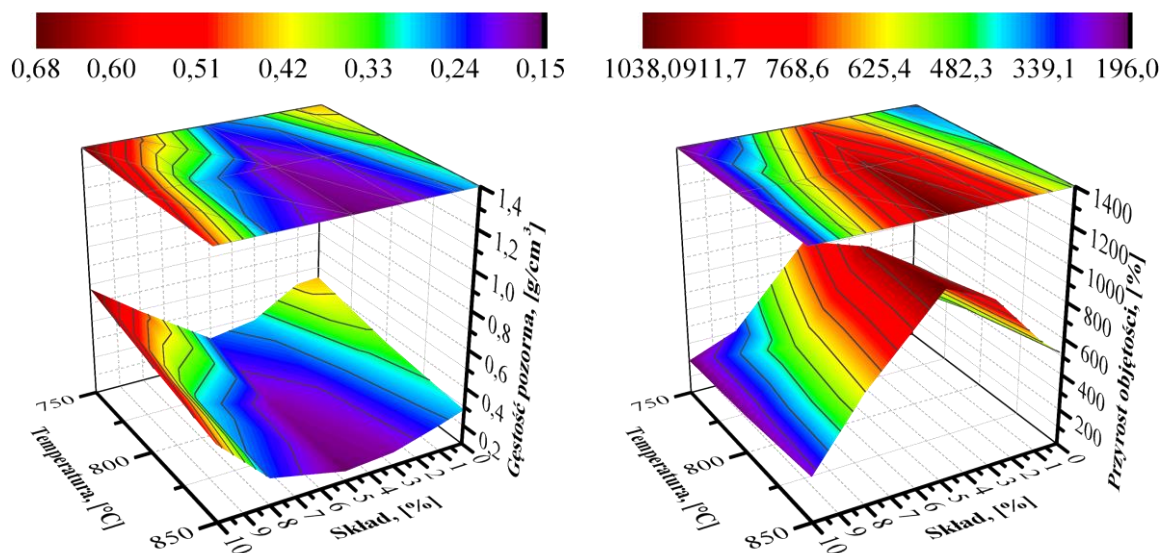
czasu wygrzewania na wybrane własności, przyjęto, że szkła spienione, dla celów dalszych badań, wytwarzane będą dla wartości czasu wygrzewania wynoszącego 30 min.



Rys. 43. Wykresy 3D przedstawiające wpływ czasu wygrzewania oraz składu komponentów, dla przygotowanych zestawów (zawartości popiołu lotnego), na: a) gęstość pozorną; b) przyrost objętości.

Na rysunku 44 przedstawiono wpływ temperatury obróbki cieplnej oraz składu zestawów na wartość gęstości pozornej oraz przyrostu objętości, wytworzonych materiałów, których objętość oraz wagę zmierzono w stanie wyjściowym – stan po zakończonym procesie obróbki cieplnej. Analizując uzyskane dane stwierdzono, że wzrost temperatury wygrzewania powoduje spadek gęstości pozornej oraz wzrost przyrostu objętości dla wszystkich badanych próbek, niezależnie od zawartości dodatku. Dla serii próbek 0SK, wartość gęstości pozornej zmniejsza się z $0,441 \text{ g/cm}^3$ dla wartości temperatury wygrzewania 750°C do $0,284 \text{ g/cm}^3$ dla wartości temperatury wygrzewania 850°C . Jak wspomniano powyżej, podobną tendencję można zaobserwować dla pozostałych serii zestawów komponentów, np. dla serii próbek 1SK wartość gęstości, analogicznie zmniejsza się z $0,431 \text{ g/cm}^3$ do $0,243 \text{ g/cm}^3$. Najniższą wartość gęstości pozornej uzyskano dla próbek: 5SK85 ($0,153 \text{ g/cm}^3$), 5SK80 ($0,170 \text{ g/cm}^3$) oraz 3SK85 ($0,173 \text{ g/cm}^3$), natomiast największą wartość gęstości pozornej dla próbek serii 10SK, w szczególności: 10SK75 ($0,677 \text{ g/cm}^3$) oraz 10SK80 ($0,581 \text{ g/cm}^3$). Próbkę z serii 8SK: 8SK75 ($0,493 \text{ g/cm}^3$), 8SK80 ($0,290 \text{ g/cm}^3$) oraz 8SK85 ($0,242 \text{ g/cm}^3$) cechują się wartością gęstości pozornej zbliżoną do wartości gęstości pozornej próbek, kolejno, 10SK85 ($0,494 \text{ g/cm}^3$), 0SK85 ($0,285 \text{ g/cm}^3$) oraz 5SK75 ($0,240 \text{ g/cm}^3$). Największe wartości przyrostu objętości otrzymano dla

tożsamy próbek, tj. 5SK85 (1038%), 5SK80 (979%) oraz 3SK85 (917%) oraz najmniejszą wartość przyrostu objętości dla próbek 10SK75 (196%) oraz 10SK80 (213%).



Rys. 44. Wykresy 3D przedstawiające wpływ temperatury wygrzewania oraz składu komponentów, dla przygotowanych zestawów (zawartości popiołu lotnego), na: a) gęstość pozorną; b) przyrost objętości.

Podsumowanie

Na podstawie wykonanych badań wstępnych, dotyczących możliwości wytworzenia szkieł spienionych, z przygotowanych zestawów komponentów, ustalono, że możliwym jest otrzymanie szkieł spienionych z dodatkiem gliceryny, których gęstość pozorną wynosi $0,345 \text{ g/cm}^3$, wytworzonych w temperaturze 800°C , z szybkością grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$. oraz dla czasu wygrzewania wynoszącego 30 min., natomiast w wynikach zamieszczonych w publikacji [324], wytworzono szkła spienione, z zestawu zawierającego 1% masy gliceryny, cechujące się gęstością pozorną wynoszącą $0,205 \text{ g/cm}^3$, które wytworzono w temperaturze 800°C . Ponadto ustalono, że dla badanego zakresu udziału masowego gliceryny w zestawie wynoszącego od 1 do 10%, zwiększenie udziału masowego gliceryny ponad 1% masy nie powoduje zwiększenia objętości wytwarzanych szkieł spienionych, a zatem zmniejszenia gęstości pozornej szkieł spienionych. Ustalono, że dla badanego szkła minimalna temperatura obróbki cieplnej wynosi 750°C , natomiast na podstawie mikroskopii wysokotemperaturowej maksymalną temperaturę wygrzewania ustalono dla wartości około 938°C , co odpowiada zakresowi lepkości od 5,96 do 4,32 dPas (wartość ustalona na podstawie metody stałych punktów wiskozymetrycznych

oznaczanych za pomocą mikroskopii wysokotemperaturowej). Natomiast wyznaczony optymalny przedział lepkości, przedstawiony w publikacji [190], dla szkieł sodowo-wapniowych, wyniósł od 10^6 do $10^{4,8}$ Pas. Na podstawie badań wstępnych ustalono także, że możliwym jest wytworzenie szkieł spienionych z dodatkiem popiołu lotnego o frakcji poniżej $45\ \mu\text{m}$, pochodzącego ze spalania biomasy drewnopochodnej. Dla badanych zestawów, obrabianych cieplnie w temperaturze 800°C , dla szybkości grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$. oraz dla czasu wygrzewania 30 min., zawierających przytoczony popiół lotny, w stanie wyjściowym oraz poddany modyfikacji polegającej na obróbce cieplnej w temperaturze 500°C oraz obróbce cieplnej w temperaturze 800°C , ustalono, że dla badanych udziałów masowych popiołu lotnego w zestawie komponentów, optymalnym wartością udziału masowego, dla popiołu lotnego: w stanie wyjściowym jest udział do 8% masy; obrabianego cieplnie w temperaturze 500°C jest udział do 10% masy; obrabianego cieplnie w temperaturze 800°C jest udział do 10% masy. Są to znaczenie mniejsze wartości udziału masowego w porównaniu do wyników przedstawionych publikacjach [199], [197], gdzie odpowiednio: w temperaturze 900°C wytwarzano szkła spienione z dodatkiem 20% masy popiołu lotnego; w temperaturze 1050°C wytwarzano szkła spienione z dodatkiem 33% masy popiołu lotnego.

Na podstawie wykonanych badań wpływu modyfikacji popiołu lotnego (frakcja poniżej $45\ \mu\text{m}$), pochodzącego ze spalania biomasy drewnopochodnej, ustalono, że związki zawierające części lotne uwalniane poniżej temperatury spiekania szkła, takiej jak: portalndyt oraz niespalona pozostałość paliwa w postaci toryfikatu, nie posiadają istotnego wpływu na przyrost objętości oraz obniżenie wartości gęstości pozornej, gdzie jedynie zestaw zawierający 10% masy popiołu lotnego cechował się istotnie mniejszą z punktu widzenia wytwarzania szkieł spienionych wartością gęstości pozornej, która wyniosła $0,440\ \text{g}/\text{cm}^3$, w porównaniu do $0,581\ \text{g}/\text{cm}^3$, dla zestawu zawierającego 10% masy popiołu lotnego w stanie wyjściowym, lecz biorąc pod uwagę przyrost objętości, dla próbki zawierającej zmodyfikowany popiół lotny w temperaturze 500°C w ilości 10% masy, był on znacząco mniejszy w porównaniu do próbki wytworzonej z zestawu zawierającego jedynie dodatek 1% masy gliceryny, odpowiednio: 314% i 432%. Na podstawie porównania wyników zestawów komponentów zawierających popiół lotny w stanie wyjściowym do badań wykonanych dla zestawów komponentów zawierających modyfikowany popiół lotny w temperaturze 800°C oraz wyników ilościowej analizy XRD popiołu w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej w temperaturze 800°C , a więc powyżej temperatury spiekania cząstek szkła, stwierdzono, że kluczowy wpływ na ewolucję struktury porowatej wytwarzanych szkieł spienionych ma związek zidentyfikowany w analizowanym popiele lotnym, jako kalcyt,

czyli polimorficzna odmiana węglan wapnia. Zauważono, istotną różnicę gęstości pozornej dla wytworzonych próbek zawierających 5 oraz 10% masy popiołu lotnego w stanie wyjściowym oraz po modyfikacji w temperaturze 800°C, gdzie wynosiły one odpowiednio: 0,170 g/cm³ i 0,289 g/cm³, dla 5% masy; 0,581 g/cm³ i 0,323 g/cm³, dla 10% masy. Zauważono także, że wartość gęstości pozornej próbki wytworzonej z zestawu zawierającego 10% masy popiołu lotnego zmodyfikowanego w temperaturze 800°C jest niższa o 0,022 g/cm³ od wartości gęstości pozornej dla próbki wytworzonej z zestawu zawierającego jedynie dodatek 1% masy gliceryny, co oznacza, że 10%-towy udział masowy popiołu lotnego poddanego modyfikacji w temperaturze 800°C nie wpływa negatywnie na spoistość tworzącej się podczas obróbki cieplnej piany, czego nie można stwierdzić dla zestawów komponentów zawierających popiół lotny w stanie wyjściowym oraz modyfikowanego w temperaturze 500°C. Może wynikać to z faktu, że powstające w wyniku rozkładu cieplnego kalcytu gazy procesowe uwalniane są w nadmiarze (zbyt duża ilość substancji), powodując, że w całej objętości wytwarzanego materiału ścianki formujących się porów są przerywane, co skutkuje brakiem możliwości przyrostu objętości, powstania szkieletu piany oraz do zwiększenia gęstości pozornej, wykazując działanie konsolidujące strukturę porowatą wytwarzanego materiału. Zatem stwierdzono, że usunięcie części lotnych popiołu przyczyniło się do poprawy możliwości wytworzenia szkieł spienionych, dla większych udziałów masowych popiołu lotnego w zestawie komponentów. Ponadto, na podstawie mikroskopii wysokotemperaturowej, ustalono, że wartość temperatury objętości maksymalnej istotnie zmniejsza się, gdy w zestawie komponentów udział masowy popiołu lotnego stanowi ponad 5% masy, ograniczając tym samym zakres maksymalnej temperatury obróbki cieplnej, w celu wytworzenia szkieł spienionych. Zmiana ta związana może być z zauważoną zależnością wpływu na wartość gęstości pozornej, dla zestawów komponentów zawierających popiół lotnym w stanie wyjściowym względem zestawów zawierających popiół lotny modyfikowany poprzez obróbkę cieplną w temperaturze 800°C. Stąd też, na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że zamiana temperatury obróbki cieplnej ma wpływ na lepkość obrabianych cieplnie zestawów komponentów. Ponadto ustalono, że dla celów wytwarzania szkieł spienionych optymalny przedział wartości temperatury wygrzewania wynosi od 750 do 850°C. Na podstawie mikroskopii wysokotemperaturowej, ustalono, że dla wybranych wartości temperatury wygrzewania, tj. 750, 800 oraz 850°C, wartość lepkości wynosi, odpowiednio: 5,96; 5,36; 4,87 dPas, natomiast wartości lepkości ustalone na podstawie składu chemicznego, badanego szkła, odpowiednio: 7,05; 6,25; 5,58 dPas. Analizując wpływ parametrów obróbki cieplnej, takich jak szybkość nagrzewania, czas wygrzewania oraz maksymalna temperatura

wygrzewania, na możliwość wytwarzania szkieł spienionych, ustalono, że parametry te istotnie wpływają na własności wytwarzanych materiałów. Parametr szybkość grzania ma kluczowy wpływ na własności wytwarzanych materiałów, istnieje wyraźna korelacja między zwiększoną szybkością grzania, a zmniejszeniem gęstości pozornej oraz zwiększonym przyrostem objętości, co sugeruje intensyfikację procesów fizykochemicznych zachodzących w obrabianych cieplnie zestawach komponentów. Ponadto stwierdzono, że większe szybkości grzania (przekraczające $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$), w połączeniu z udziałem masowym popiołu lotnego w zestawie komponentów wynoszącym 3 oraz 5%, znacząco wpływa na zmniejszenie gęstości pozornej oraz zwiększenie przyrostu objętości, np. wartość gęstości pozornej materiałów wytwarzanych z zestawów komponentów zawierających 5% masy popiołu lotnego w stanie wyjściowym, dla szybkości grzania: 1, 3, 5, 7, 10, 20, wynosi odpowiednio: 0,745; 0,289; 0,215; 0,194; 0,170; 0,178 g/cm^3 , natomiast dla zestawów zawierających wyłącznie 1% udziału masowego gliceryny, odpowiednio: 0,667; 0,524; 0,468; 0,435; 0,345; 0,300 g/cm^3 . Na podstawie analizy wpływu parametru czasu wygrzewania na możliwość wytwarzania szkieł spienionych ustalono, że parametr ten istotnie wpływa na gęstość pozorną oraz na przyrost objętości, gdzie zwiększenie wartości czasu wygrzewania przyczynia się, odpowiednio, na redukcję mierzonych wartości oraz zwiększenie mierzonych wartości, gęstości pozornej oraz przyrostu objętości. Jednakże, przekraczając wartość czasu wygrzewania 30 minut, można zaobserwować stabilizację zarówno mierzonej gęstości pozornej, jak i wartości przyrostu objętości, obserwacja ta wskazuje, że po przekroczeniu czasu wygrzewania wynoszącego 30 minut, procesy aktywowane planowaną obróbką cieplną w przygotowanych zestawach komponentów osiągają stan równowagi, a powstała piana cechuje się dużą stabilnością cieplno-czasową, gdyż wartość gęstości pozornej nie uległa znacznemu obniżeniu po obróbce cieplnej dla czasu wygrzewania wynoszącego 480 minut, gdzie dla zestawu komponentów o 5% udziale masowym popiołu lotnego w stanie wyjściowym wartość ta zwiększa się z 0,170 g/cm^3 , dla czasu wygrzewania wynoszącego 30 minut, do wartości gęstości pozornej wynoszącej 0,201 g/cm^3 . Zauważono także, że czas wygrzewania posiada mniejszy wpływ na wartość gęstości pozornej w porównaniu do zawartości popiołu lotnego w badanym zestawie komponentów, gdzie wartość gęstości pozornej, dla czasu wygrzewania wynoszącego 1 minutę oraz udziału masowego popiołu od 0 do 5%, ulega następującej zmianie: 0,661; 0,543; 0,336; 0,298 g/cm^3 , natomiast dla tożsamyh zestawów komponentów, lecz dla czasu wygrzewania wynoszącego 30 minut, odpowiednio: 0,345; 0,300; 0,209; 0,170 g/cm^3 , stanowiąc zmianę wartości gęstości pozornej o odpowiednio: 0%; 17,9%; 49,2%; 54,9% oraz 0%; 13,0%; 39,4%; 50,7% względem próbek wytworzonych z zestawów

komponentów o 1% udziale masowym gliceryny, dla czasu wygrzewania 1 minuta oraz 30 minut. Na podstawie analizy wpływu obróbki cieplnej – temperatury wygrzewania ustalono, że zwiększenie temperatury wygrzewania ma istotny wpływ na wartość gęstości pozornej oraz przyrost objętości. Wyższa temperatura wygrzewania powoduje zmniejszenie gęstości pozornej oraz zwiększenie przyrostu objętości, co sugeruje, że wyższa temperatura, a zatem obniżenie lepkości obrabianego cieplnie zestawu komponentów, wpływa na zmianę struktury porowatej materiału, poprzez ekspansję porów, których wymiary ulegają zwiększeniu ze względu na stawianie mniejszych oporów płynięcia więźby szklanej, na którą wywierają nacisk powstające gazy procesowe, będące ubocznym produktem rozkładu cieplnego poroforów. Zmiana lepkości więźby szklanej z wartości 5,96 (750°C) do 5,36 (800°C) oraz 4,86 dPas (850°C), dla zestawu komponentów o udziale masowym 1% gliceryny, spowodowała zmniejszenie wartości gęstości pozornej o odpowiednio: 0,442; 0,345; 0,285 g/cm³, analizowanej dla wytworzonych szkieł spienionych nieobrabianych mechanicznie. Dla badanego wpływu parametrów obróbki cieplnej, tj. szybkości grzania, czasu wygrzewania, temperatury wygrzewania, zauważono podobne zależności wpływu analizowanych parametrów na własności wytwarzanych szkieł spienionych [150, 156, 193], natomiast w publikacji [199] zauważono odwrotną zależność dla szybkości grzania, gdzie próbki nagrzewane z szybkością 2°C/min. cechowały się najmniejszą gęstością pozorną, spośród badanych szybkości grzania w zakresie od 2 do 30°C/min.

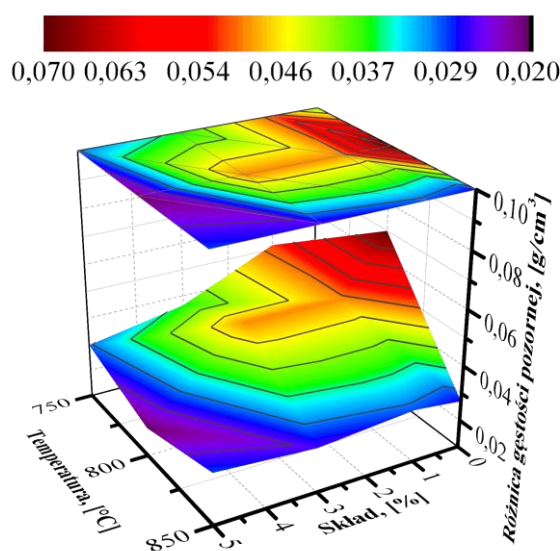
7.4.3. Analiza struktury i własności wytworzonych z wybranych zestawów komponentów szkieł spienionych

Oznaczenie gęstość rzeczywistej, pozornej oraz porowatości całkowitej dla wytworzonych szkieł spienionych

Wyniki pomiaru gęstości rzeczywistej dla wytworzonych szkieł spienionych przedstawiono w załączniku, w tabeli C1, natomiast wyniki gęstości pozornej dla próbek wyciętych z wytworzonych szkieł spienionych w załączniku, w tabeli C2 oraz tabeli C3, dla wyników porowatości całkowitej, otwartej oraz zamkniętej. Na rysunkach 45 – 48 przedstawiono, kolejno: wykres 3D różnicy gęstości pozornej, w funkcji temperatury obróbki cieplnej oraz składu komponentów, między próbkami w stanie pierwotnym (po zakończonej obróbce cieplnej w piecu laboratoryjnym) i próbkami w stanie wtórnym (po obróbce mechanicznej, dla analizy własności mechanicznych i cieplnych); wykres zależności gęstości pozornej w funkcji lepkości, dla próbek wyciętych w celu oceny własności mechanicznych i cieplnych; wykres zależności porowatości

całkowitej w funkcji lepkości, dla próbek wyciętych w celu analizy własności mechanicznych i cieplnych; wykres zależności porowatości całkowitej i porowatości zamkniętej w funkcji lepkości, dla próbek wyciętych w celu analizy metodą piknometryczną (pomiar porowatości otwartej oraz zamkniętej).

Na podstawie obliczonej różnicy gęstości pozornej, dla wybranych wytworzonych szkieł spienionych przed i po obróbce mechanicznej, ustalono, że wytworzone szkła spienione cechują się niewielką niejednorodnością struktury porowatej, w całej objętości wytworów. Obliczona różnica gęstości pozornej względem materiałów w stanie pierwotnym, tj. przed obróbką mechaniczną, cechuje się wartością dodatnią.

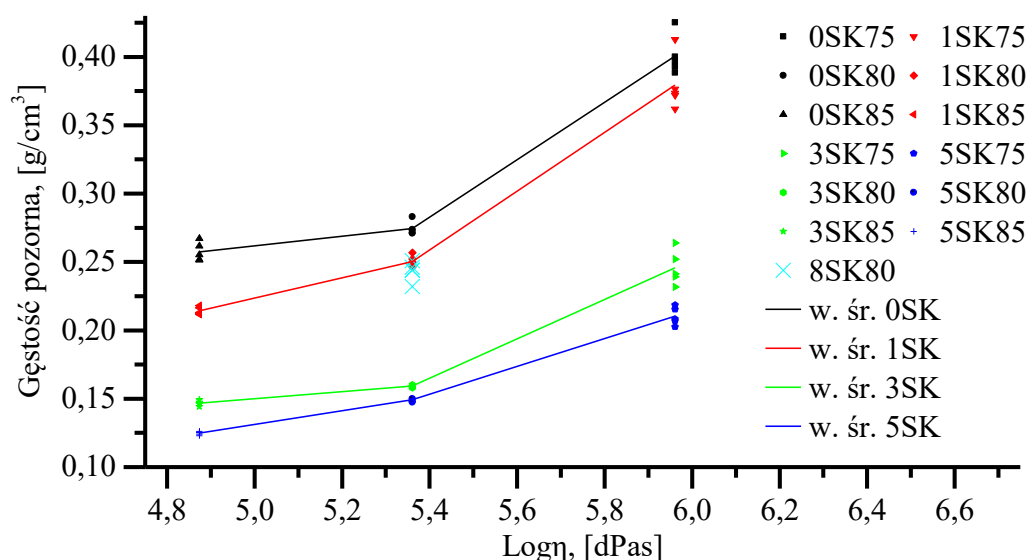


Rys. 45. Wykres 3D przedstawiający różnicę wartości gęstości pozornej, w funkcji temperatury obróbki cieplnej i składu komponentów, między szkami spienionymi w stanie pierwotnym; po zakończonej obróbce cieplnej w piecu laboratoryjnym, a stanem wtórnym; po obróbce mechanicznej szkieł spienionych stanu pierwotnego.

Oznacza to, że w przekroju poprzecznym badanych materiałów musi występować pewien gradient gęstości pozornej, makroskopowo widoczny poprzez gradientową zmianę wielkości porów w kierunku środka wytworzonego szkła spienionego, gdzie w rozpatrywanych przypadkach gradient ten ma wartość dodatnią, tj. wraz z oddalaniem się od powierzchni wytworu w jego głąb obserwować powinno się pory o coraz większych wymiarach/objętości. Stwierdzono także, że wraz ze zwiększeniem wartości temperatury obróbki cieplnej oraz udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów, różnica ta jest mniejsza, co oznacza, że wytwory cechują się bardziej jednorodną strukturą porowatą w całej objętości wytworów.

Największą różnicę gęstości pozornej, wynoszącą $0,070 \text{ g/cm}^3$, cechuje się szkło spienione wytworzone w temperaturze 800°C , dla zestawu komponentów zawierającego 1% masy gliceryny, natomiast najmniejszą różnicą gęstości pozornej, wynoszącą $0,020 \text{ g/cm}^3$, cechuje się szkło spienione wytworzone w temperaturze 800°C , dla zestawu komponentów zawierającego 5% masy popiołu lotnego.

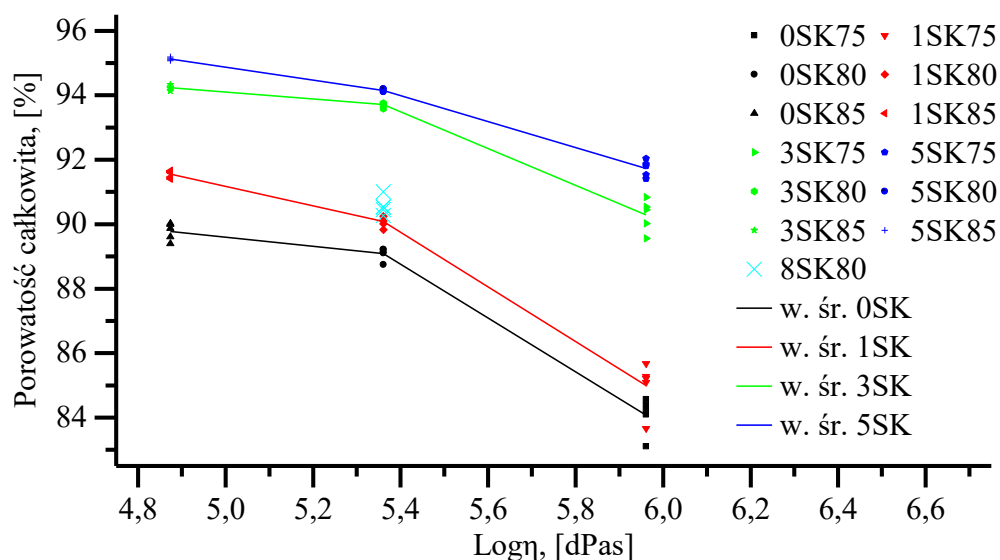
Na podstawie wyników badań gęstości pozornej w funkcji lepkości, przedstawionych na rysunku 46, stwierdzono, że wartość lepkości, dla obrabianych cieplnie zestawów komponentów, istotnie wpływa na wartość gęstości pozornej. Zauważono, że wraz z spadkiem wartości lepkości, w trakcie obrabiania cieplnego zestawów komponentów, zmniejsza się wartość gęstości pozornej badanych próbek. Ponadto wraz ze zwiększeniem udziału masowego popiołu lotnego w zestawach wartość gęstości pozornej zmniejsza się, gdzie najmniejszą wartość gęstości pozornej zaobserwowano dla próbek wytworzonych z zestawów zawierających 5% masy popiołu lotnego, a spadek ten w funkcji lepkości jest bliski liniowemu. Dodatek 8% masy popiołu lotnego w zestawie nie powoduje dalszego spadku wartości gęstości pozornej, zauważono natomiast istotne zwiększenie wartości gęstości pozornej z $0,149 \text{ g/cm}^3$, dla próbki 5SK80, do $0,244 \text{ g/cm}^3$ (8SK80). Najmniejszą wartość gęstości pozornej otrzymano dla próbki 5SK85, która wyniosła $0,125 \text{ g/cm}^3$, natomiast największą dla próbki 0SK75, która wyniosła $0,401 \text{ g/cm}^3$. Na podstawie analizy współczynnika zmienności, obliczonego na podstawie odchylenia standardowego oraz wartości średniej gęstości pozornej, dla każdej z serii próbek, zauważono, że najmniejszą powtarzalnością struktury porowatej cechują się szkła spienione wytworzone dla wartości lepkości wynoszącej 5,96 dPas, lecz zwiększający się udział masowy popiołu lotnego w zestawach komponentów przyczynia się do zmniejszenia wartości współczynnika zmienności, dla każdego z rozpatrywanych wariantów wartości lepkości. Najwyższą wartością współczynnika zmienności charakteryzuje się seria próbek 1SK75 (5,14%), następnie 3SK75 (5,12%), 0SK75 (3,59%), 5SK75 (3,08%), 8SK80 (2,85%). Najmniejszą wartością współczynnika zmienności charakteryzują się serie próbek: 5SK85 (0,94%), 3SK80 (1,08%) oraz 5SK80 (1,10%). Zauważono także, że zwiększenie udziału masowego popiołu ponad wartość 5% masy w zestawie komponentów, przyczyniło się do zwiększenia współczynnika zmienności wytwarzanych materiałów.



Rys. 46. Wykres zależności gęstości pozornej od lepkości, dla wybranych szkielek spienionych.

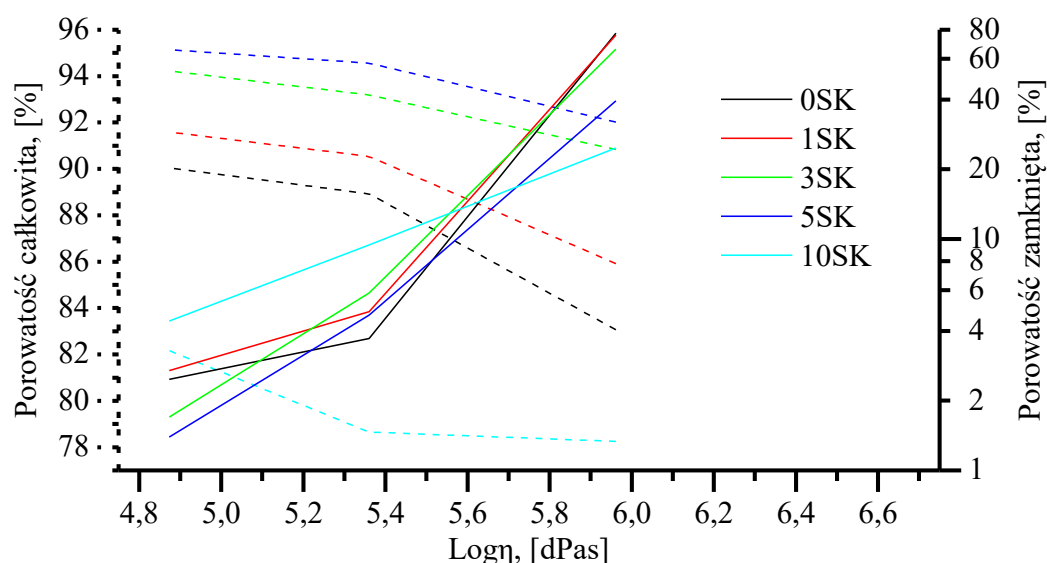
Na podstawie wyników badań porowatości całkowitej w funkcji lepkości, przedstawionych na rysunku 47, stwierdzono, że wartość lepkości, dla obrabianych cieplnie zestawów komponentów, istotnie wpływa na wartość porowatości całkowitej. Zauważono, że wraz z spadkiem wartości lepkości, w trakcie obrabiania cieplnego zestawów komponentów, zwiększa się wartość porowatości całkowitej badanych próbek. Ponadto wraz ze zwiększeniem udziału masowego popiołu lotnego w zestawach wartość porowatości całkowitej zwiększa się, gdzie najmniejszą wartość porowatości całkowitej zaobserwowano dla próbek wytworzonych z zestawów zawierających 5% masy popiołu lotnego. Dodatek 8% masy popiołu lotnego w zestawie nie powoduje dalszego zwiększenia wartości porowatości całkowitej, zauważono natomiast istotne zmniejszenie wartości porowatości całkowitej z 94,14%, dla próbki 5SK80, do 90,56% (8SK80). Najmniejszą wartość porowatości całkowitej otrzymano dla próbki 0SK75, która wyniosła 84,08%, natomiast największą dla próbki 5SK85, która wyniosła 95,13%. Na podstawie analizy współczynnika zmienności, obliczonego na podstawie odchylenia standardowego oraz wartości średniej porowatości całkowitej, dla każdej z serii próbek, zauważono, że najmniejszą powtarzalnością cechują się szkła spienione wytworzone dla wartości lepkości wynoszącej 5,96 dPas, lecz zwiększający się udział masowy popiołu lotnego w zestawach komponentów przyczynia się do zmniejszenia wartości współczynnika zmienności, dla każdego z rozpatrywanych wariantów wartości lepkości. Najwyższą wartością współczynnika zmienności charakteryzuje się seria próbek 1SK75 (0,91%), następnie 0SK75 (0,68%), 3SK75 (0,55%), 8SK80 (0,3%), 5SK75 (0,28%). Najmniejszą wartością współczynnika zmienności

charakteryzują się serie próbek: 5SK85 (0,05%), 5SK80 (0,07%), 3SK85 (0,07%) oraz 3SK80 (0,07%). Zauważono także, że zwiększenie udziału masy popiołu ponad wartość 5% masy w zestawie komponentów, przyczyniło się do zwiększenia współczynnika zmienności, względem serii próbek zawierających 5% masy popiołu lotnego.



Rys. 47. Wykres zależności porowatości całkowitej od lepkości, dla wybranych próbek szkieł spienionych.

Na podstawie wyników badań porowatości zamkniętej w funkcji lepkości, przedstawionych na rysunku 48, stwierdzono, że wartość lepkości, dla obrabianych cieplnie zestawów komponentów, istotnie wpływa na wartość porowatości zamkniętej. Zauważono, że wraz z spadkiem wartości lepkości, w trakcie obrabiania cieplnego zestawów komponentów, zmniejsza się wartość porowatości zamkniętej badanych próbek, a zatem zwiększa się udział porowatości otwartej. Ponadto wraz ze zwiększeniem udziału masy popiołu lotnego w zestawach wartość porowatości zamkniętej zmniejsza się, gdzie najmniejszą wartość porowatości zamkniętej zaobserwowano dla próbek wytworzonych z zestawów zawierających 5% masy popiołu lotnego. Najmniejszą wartość porowatości zamkniętej otrzymano dla próbki 5SK85, która wyniosła 1,39%, natomiast największą dla próbki 0SK75, która wyniosła 77,42%.

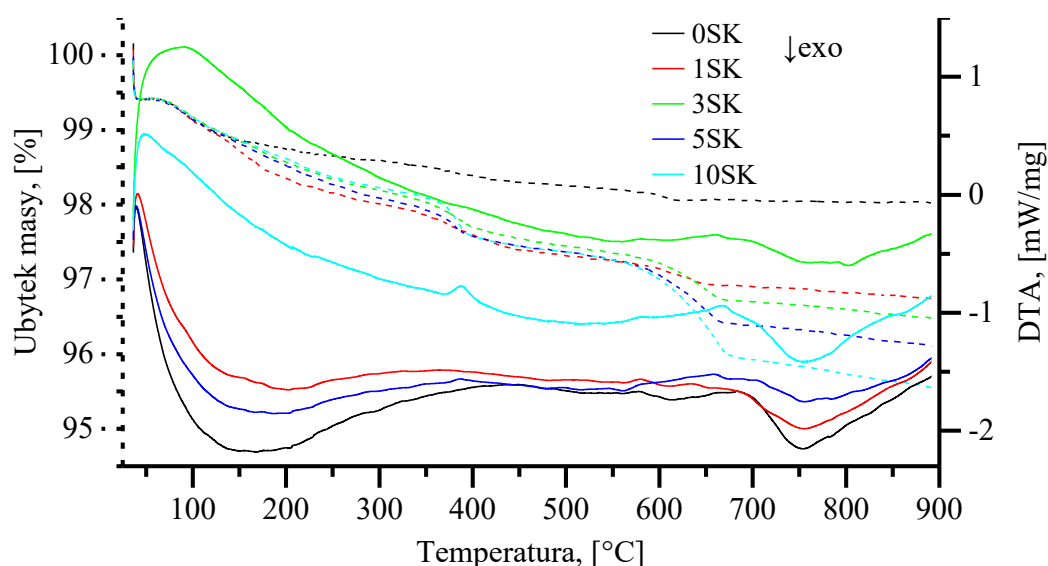


Rys. 48. Wykres zależności porowatości całkowitej oraz porowatości zamkniętej od lepkości, dla wybranych próbek szkieł spienionych, analiza wykonana dla próbek wyciętych do pomiaru porowatości całkowitej, otwartej oraz zamkniętej metodą piknometryczną.

Charakterystyka cieplna dla przygotowanych zestawów komponentów

Na rysunku 49 przedstawiono wyniki wykonanych badań równoczesnej analizy cieplnej (STA) dla przygotowanych zestawów komponentów. Na podstawie przebiegu krzywych DTA oraz TGA, badanych zestawów komponentów, ustalono, że wyróżnić można efekty cieplne związane z przemianami fazowymi dla komponentu szkła oraz komponentu popiołu lotnego, charakterystyka których jest zbieżna z analizami przedstawionymi w podrozdziale 7.4.1. Na podstawie przebiegu krzywych TGA stwierdzono, że wyróżnić można trzy charakterystyczne ubytki masy, które związane są z ubytkiem wody higroskopijnej, rozkładem cieplnym portlandytu (punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej około 380°C) oraz rozkładem cieplnym kalcytu (punkt przegięcia krzywej termogravimetrycznej około 650°C). Zauważono, że wraz ze zwiększeniem udziału masowego popiołu lotnego w zestawach komponentów zwiększa się rejestrowany ubytek masy, badanych próbek. Zależność ta jest skutkiem zwiększającej się zawartości części lotnych w przygotowanych zestawach, gdyż zastosowane popioły lotne je zawierają, potwierdzając tym samym większy potencjał porotwórczy dla zestawów komponentów o większym udziale masowym popiołu lotnego. Zaobserwowanym punktom przegięcia krzywej termogravimetrycznej przypisać można charakterystyczne endotermiczne efekty cieplne, których intensywność zwiększa się wraz ze zwiększającym się udziałem masowym popiołu lotnego w zestawie komponentów, a efekty te

widoczne są dla próbek zawierających powyżej 3% masy popiołu lotnego. Na podstawie przebiegu krzywych DTA, badanych zestawów komponentów, stwierdzono, że dla wartości temperatury około 700°C zaobserwować można rozpoczęcie procesu krystalizacji w przygotowanych zestawach komponentów. Zauważono, że wraz z zmianą udziału masowego popiołu lotnego, w zestawach, zmianie ulega jakościowy oraz ilościowy charakter procesu krystalizacji, gdzie egzotermiczne piki intensywności tego procesu, dla próbek 0SK, 1SK, 3SK, 5SK oraz 10SK, odpowiadały temperaturze: 1. 753,7°C, 2. 781,6°C; 1. 755,6°C; 1. 761,4°C, 2. 782,8°C, 3. 802,6°C; 1. 755,1°C, 2. 784,1°C; 1. 754,3°C, 2. 781,7°C. Na podstawie przebiegu krzywych DTA, przesunięcia wartości pików intensywności do wyższych wartości szczególnie dla próbek 1SK, 3SK oraz 5SK, przypuszczać można że wraz ze zwiększeniem udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów zmniejsza się szybkość procesu krystalizacji szkieł oraz zmniejsza się jego intensywność (dla próbek 1SK, 3SK, 5SK).



Rys. 49. Krzywe pomiarowe dla wykonanej równoczesnej analizy cieplnej zestawów komponentów, szybkość nagrzewania próbek wynosiła 10°C/min., badanie wykonane zostało w atmosferze obojętnej (argon).

Zmniejszająca się intensywność sygnału DTA, związanego z procesem krystalizacji, może być spowodowany przez zmianę charakteru badanej próbki, która pęcznieje w trakcie badania, więc krystalizacja nie zachodzi w skoncentrowanej masie próbki, a w powstającym szkielecie piany, przez co egzotermiczny sygnał cieplny może być bardziej rozproszony. Przypuszczenie to może potwierdzać odmienny przebieg krzywej DTA dla próbki 10SK, względem próbek 1SK, 3SK oraz 5SK. Ponadto dla próbki 3SK zauważono jakościowe zmiany przebiegu krzywej DTA,

względem pozostałych badanych próbek, dla zakresu wartości temperatury odpowiadającej procesowi krystalizacji, obserwując egzotermiczny pik intensywności dla wartości temperatury 802,6°C.

Oznaczenie składu fazowego dla wytworzonych szkieł spienionych

Badania ilościowego składu fazowego przedstawiono w tabeli 23 oraz w załączniku C, na rysunkach C1 – C15. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że badane próbki szkieł spienionych różnią się między sobą zawartością poszczególnych faz, gdzie zidentyfikowano następujące fazy krystaliczne: wollastonit (karta ICDD: 00-029-0372), kwarc (karta ICDD: 01-074-1811), krystobalit (karta ICDD: 01-074-9378), trydymit (karta ICDD: 01-072-4380). Zauważono, że główną fazą krystaliczną jest wollastonit o strukturze trójskośnej, natomiast drugą fazą jest heksagonalny kwarc. Ponadto, głównym czynnikiem wpływającym na ilość fazy krystalicznej w badanym materiale jest temperatura obróbki cieplnej. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem temperatury obróbki cieplnej maleje ilość fazy amorficznej w szklach spienionych, natomiast wraz ze zwiększeniem udziału masowego popiołu w zestawie komponentów, ilość fazy amorficznej jest większa oraz zwiększa się wraz ze zwiększającą się ilością popiołu lotnego w zestawie komponentów, co sugeruje, że dodatek popiołu wykazuje działanie inhibitujące krystalizację, zwłaszcza dla wartości temperatury obróbki cieplnej wynoszącej 800°C, gdzie zauważono największą różnicę między badanymi próbkami względem próbki referencyjnej, którą stanowiła próbka wytworzona z zestawu zawierającego wyłącznie 1% masy gliceryny (OSK). Wskazana różnica, dla próbek: 1SK80, 3SK80, 5SK80, 10SK80, wyniosła, odpowiednio: 2,4; 8,3; 9,8; 10,3 punktów procentowych. Ponadto, próbka referencyjna OSK cechuje się najmniejszym udziałem części amorficznej spośród wszystkich badanych próbek szkieł spienionych. Analizując wpływ udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów oraz wartość temperatury obróbki cieplnej na proporcje poszczególnych faz w badanych próbkach, zauważono, że istnieje korelacja między zawartością popiołu lotnego oraz temperaturą obróbki cieplnej, a procentowym udziałem takich faz jak wollastonit oraz trydymit, a także między wartością temperatury obróbki cieplnej, a procentowym udziałem kwarcu. Stwierdzono, że procentowy udział fazy zidentyfikowanej jako wollastonit zwiększa się wraz ze zwiększeniem wartości temperatury obróbki cieplnej oraz zwiększeniem udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów, gdzie najmniejszy procentowy udział wollastonitu oznaczono dla próbki 1SK75 (3,28%), natomiast największy dla próbki 10SK85 (21,77%). Procentowy udział trydymitu w badanych próbkach zmniejsza się wraz ze zwiększeniem udziału

masowego popiołu lotnego w zestawie, gdzie dla próbek 5SK oraz 10SK, jego procentowy udział jest znikomy, natomiast procentowy udział trydymitu dla próbki 0SK zwiększa się wraz ze zwiększeniem temperatury obróbki cieplnej, gdzie dla wartości temperatury 750, 800, 850°C wynosi, odpowiednio: 5,53%; 8,78%; 11,29%. Procentowy udział fazy krystalicznej kwarcu, dla badanych próbek, zwiększa się wraz ze zwiększeniem wartości temperatury obróbki cieplnej.

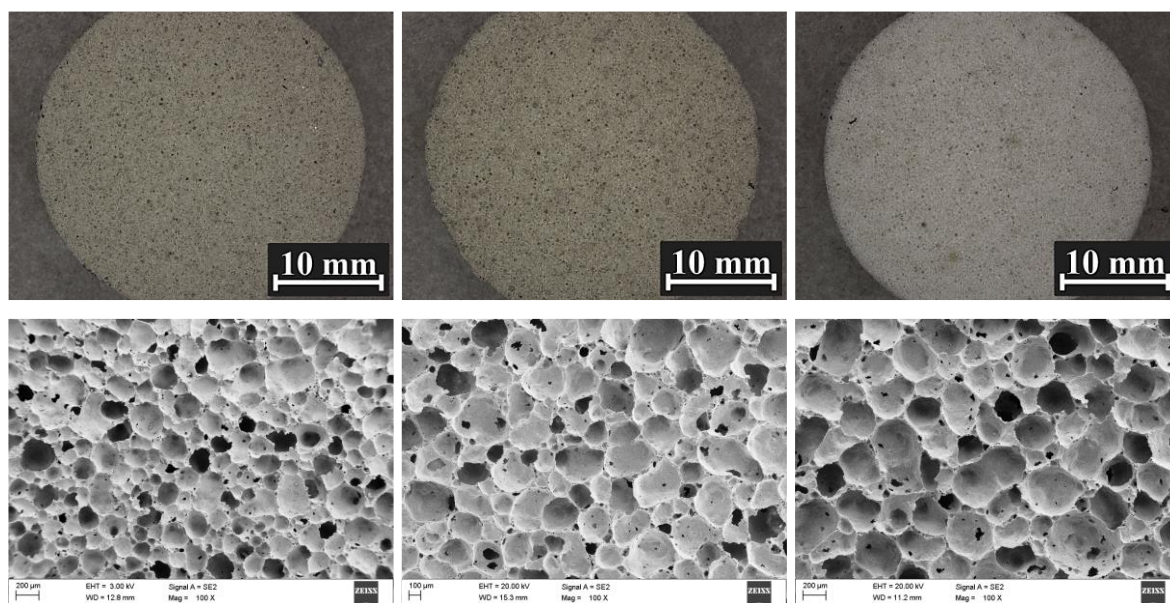
Tabela 23. Udziały poszczególnych faz krystalicznych oraz fazy amorficznej w badanych próbkach.

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Wollastonit (00-029-0372)</i>	<i>Kwarc (01-074-1811)</i>	<i>Krystobalit (01-074-9378)</i>	<i>Trydymit (01-072-4380)</i>	<i>Cz. amorficzna</i>
0SK75	7,13%	4,68%	3,59%	5,53%	79,07%
0SK80	11,54%	7,88%	3,82%	8,78%	67,98%
0SK85	9,79%	9,29%	3,60%	11,29%	66,02%
1SK75	3,28%	5,32%	4,00%	5,05%	82,35%
1SK80	10,88%	9,08%	4,19%	5,45%	70,40%
1SK85	13,33%	10,85%	4,04%	5,20%	66,59%
3SK75	9,51%	4,08%	3,15%	2,39%	80,87%
3SK80	11,86%	8,01%	1,37%	2,52%	76,24%
3SK85	14,62%	11,66%	1,73%	2,69%	69,29%
5SK75	9,71%	4,20%	2,16%	0,09%	83,84%
5SK80	10,99%	8,44%	1,32%	1,48%	77,77%
5SK85	16,44%	10,44%	2,18%	1,94%	69,01%
10SK75	7,39%	3,45%	2,26%	0,13%	86,78%
10SK80	13,44%	7,03%	0,52%	0,70%	78,31%
10SK85	21,77%	7,41%	2,71%	0,52%	67,60%

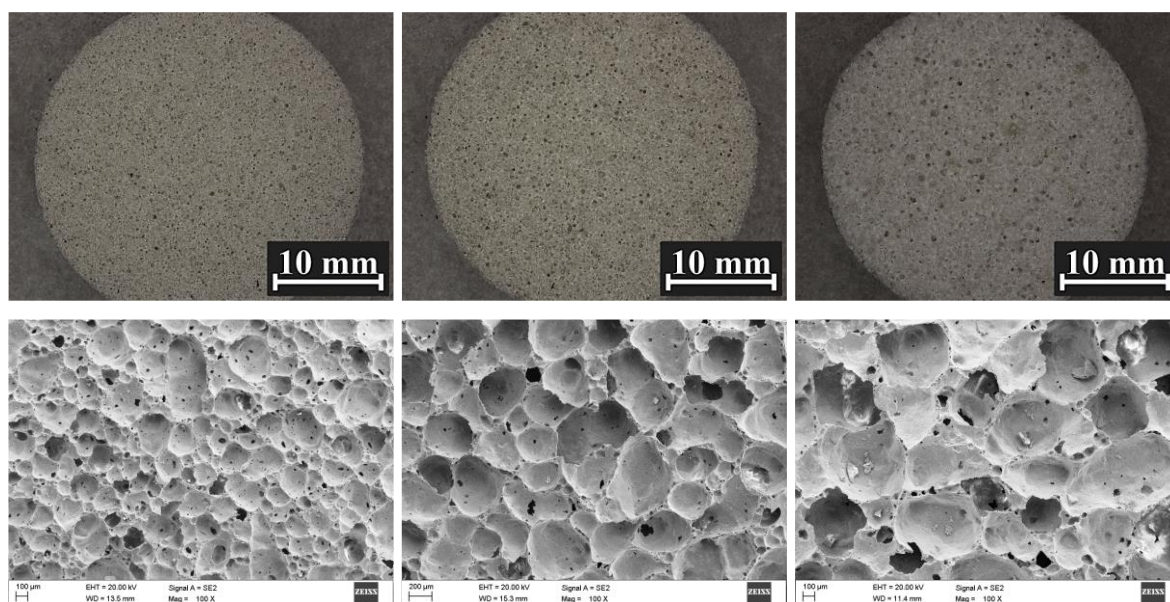
Analiza strukturalna za pomocą mikroskopii stereoskopowej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej dla wytworzonych szkieł spienionych

Na rysunkach 50 – 60 przedstawiono reprezentatywne struktury szkieł spienionych zaobserwowane w stereoskopowym mikroskopie świetlnym (dla, próbek przed wykonaniem modyfikacji powierzchniowej żywicą – przy powiększeniu 6x oraz 25x) oraz w wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym przy powiększeniach w zakresie 100-10 000x. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że we wszystkich analizowanych próbkach widoczny jest wyraźny wpływ zarówno temperatury, jak i udziału masowego popiołu lotnego na zmianę wielkości i jednorodności porów. W przypadku próbki 0SK bez dodatku popiołu stwierdzono, że struktura charakteryzuje się porami o zbliżonej wielkości oraz równomiernym rozkładzie. W przypadku próbek z popiołem lotnym zaobserwowano wraz ze wzrostem temperatury i udziału masowego popiołu intensywniejszy

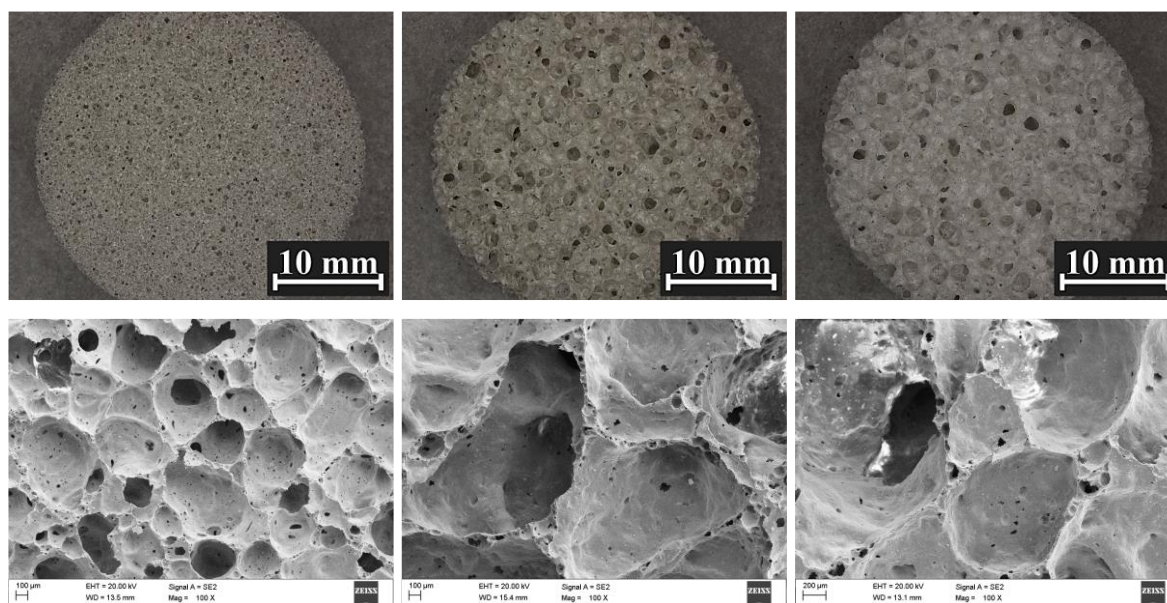
rozrost porów, zwiększenie ilości mezoporów oraz tworzenie się nielicznych nieregularnych makroporów powstałych z połączenia kilku mniejszych. Jednak rozkład porów w całej objętości szklanych pianek jest dość jednorodny, co potwierdzono w rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej (micro-CT). Należy zauważyć, że jednorodność rozmieszczenia porów jest kluczowa dla zapewnienia równomiernego rozkładu naprężeń mechanicznych, co wpływa pozytywnie na wytrzymałość materiału. Zastosowanie popiołu lotnego, jako środka porotwórczego, do wytwarzania pianek szklanych doprowadziło do powstania głównie sferycznych porów w całej objętości w każdej z badanych próbek i zbliżonych rozmiarami ścianek szkła (granic) między poszczególnymi porami. Potwierdza to fakt, że zastosowanie przyjętej w pracy preparatyki, metodyki i procesów przetwórczych zapewnia odpowiednie przygotowanie zestawów komponentów – składników i tym samym jednolitego zachowania się stopionego szkła w temperaturze spieniania, co tym samym powoduje uzyskanie pożądanej struktury w mikro- i makro skali. Na rysunkach 55 – 60 przedstawiających mikroobszar powierzchni szkła spienionego pianek otrzymanych z najwyższej temperatury, zaobserwowano nieregularne cząstki o iglastej i nieregularnej morfologii. Na podstawie analizy składu chemicznego metodą EDS (rys. 61) stwierdzono, że identyfikowane cząstki składają się (rys. 61 punkt 1 i 2 analizy) głównie z Ca, Si i O, co może wskazywać, że są to kryształy wollastonitu (CaSiO_3), których występowanie potwierdzono metodami dyfrakcyjnymi w TEM i XRD.



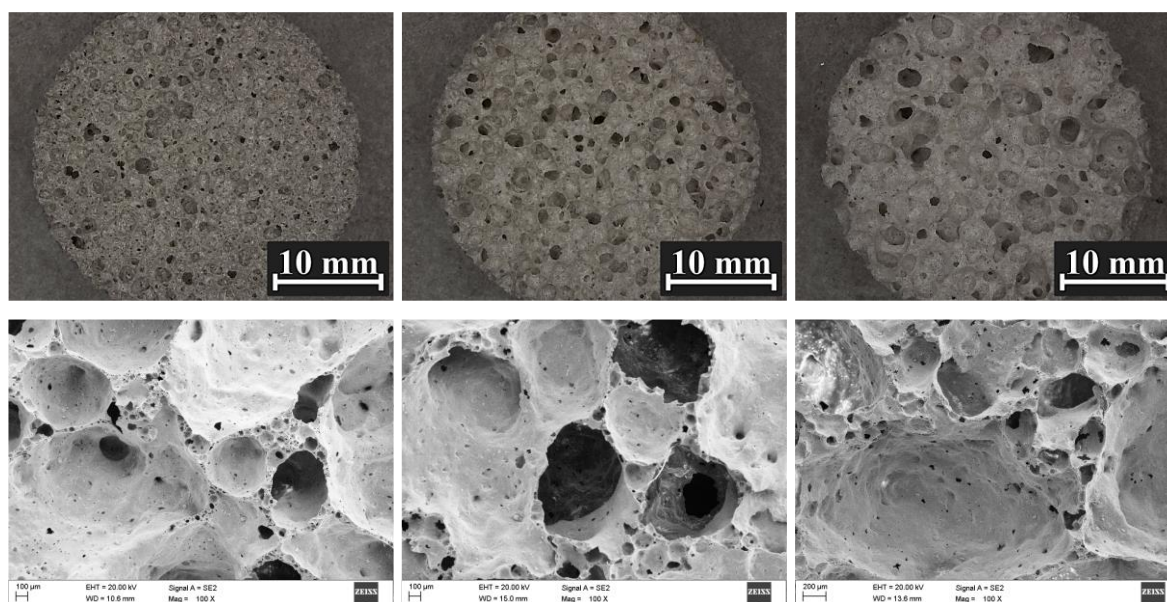
Rys. 50. Zdjęcia wykonane mikroskopem stereoskopowym (powiększenie 6x) oraz skaningowym mikroskopem elektronowym (powiększenie 100x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (OSK75), 800 (OSK80) oraz 850°C (OSK85), dla zestawów zawierających wyłącznie 1% udziału masowego gliceryny.



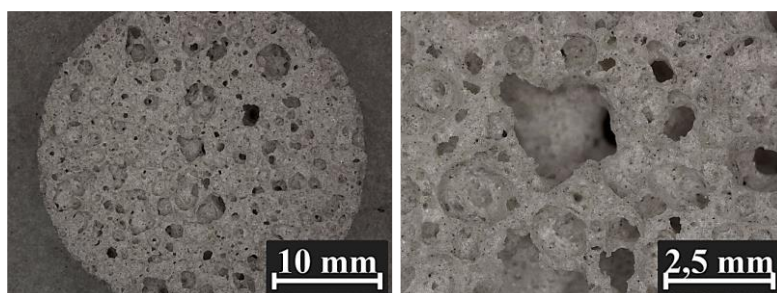
Rys. 51. Zdjęcia wykonane mikroskopem stereoskopowym (powiększenie 6x) oraz skaningowym mikroskopem elektronowym (powiększenie 100x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (1SK75), 800 (1SK80) oraz 850°C (1SK85), dla zestawów komponentów z udziałem gliceryny i popiołu lotnego: 1; 1% masy.



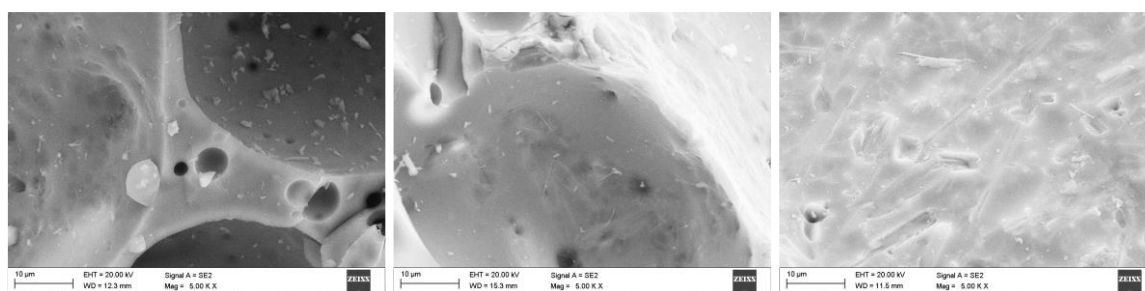
Rys. 52. Zdjęcia wykonane mikroskopem stereoskopowym (powiększenie 6x) oraz skaningowym mikroskopem elektronowym (powiększenie 100x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (3SK75), 800 (3SK80) oraz 850°C (3SK85), dla zestawów komponentów z udziałem gliceryny i popiołu lotnego: 1; 3% masy.



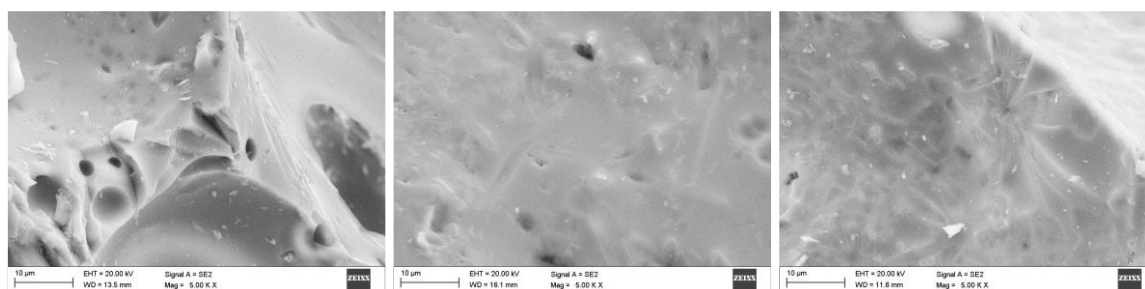
Rys. 53. Zdjęcia wykonane mikroskopem stereoskopowym (powiększenie 6x) oraz skaningowym mikroskopem elektronowym (powiększenie 100x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (5SK75), 800 (5SK80) oraz 850°C (5SK85), dla zestawów komponentów z udziałem gliceryny i popiołu lotnego: 1; 5% masy.



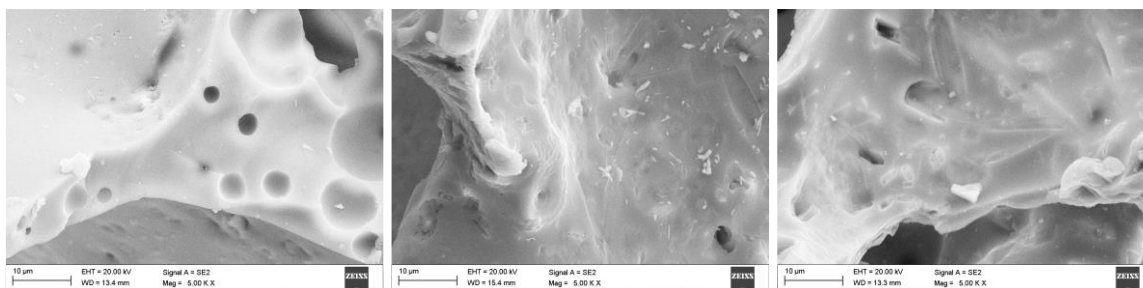
Rys. 54. Zdjęcia wykonane mikroskopem stereoskopowym (powiększenie odpowiednio 6x oraz 25x), dla próbki szkła spienionego wytworzonego w temperaturze 800°C, dla zestawów komponentów z udziałem gliceryny i popiołu lotnego: 1; 8% masy.



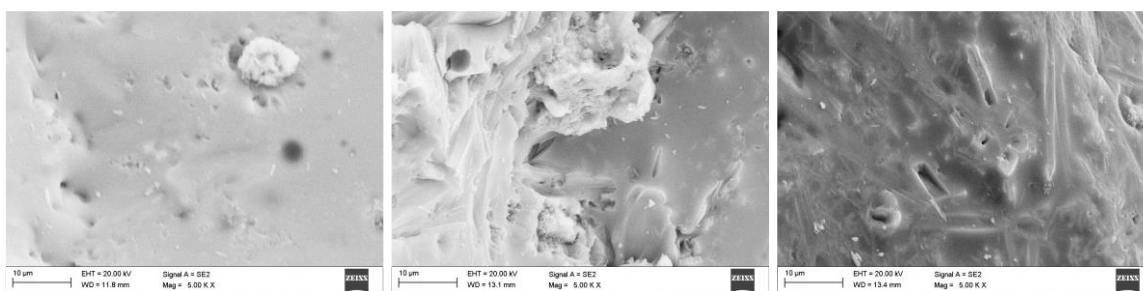
Rys. 55. Zdjęcia SEM (powiększenie 5.000x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (0SK75), 800 (0SK80) oraz 850°C (0SK85), dla zestawów zawierających wyłącznie komponent w postaci 1% udziału masowego gliceryny.



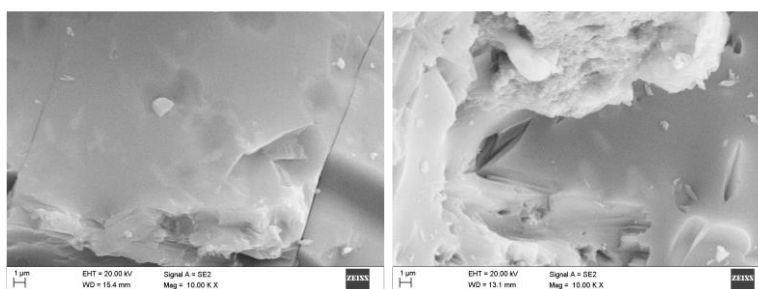
Rys. 56. Zdjęcia SEM (powiększenie 5.000x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (1SK75), 800 (1SK80) oraz 850°C (1SK85), dla zestawów zawierających komponenty w postaci 1% udziału masowego gliceryny oraz 1% udziału masowego popiołu lotnego.



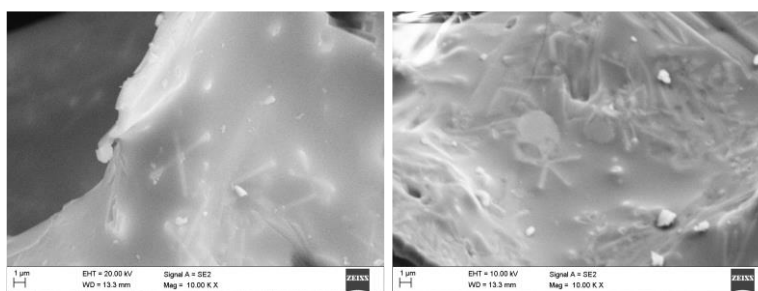
Rys. 57. Zdjęcia SEM (powiększenie 5.000x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (3SK75), 800 (3SK80) oraz 850°C (3SK85), dla zestawów zawierających komponenty w postaci 1% udziału masowego gliceryny oraz 3% udziału masowego popiołu lotnego.



Rys. 58. Zdjęcia SEM (powiększenie 5.000x), dla próbek szkieł spienionych wytworzonych, kolejno, w temperaturze 750 (5SK75), 800 (5SK80) oraz 850°C (5SK85), dla zestawów zawierających komponenty w postaci 1% udziału masowego gliceryny oraz 5% udziału masowego popiołu lotnego.

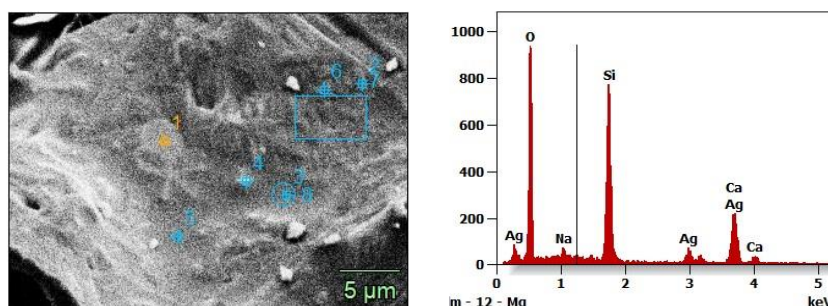


Rys. 59. Zdjęcia SEM (powiększenie 10.000x), dla próbek szkieł spienionych, kolejno, 3SK80 oraz 5SK80.



Rys. 60. Zdjęcia SEM (powiększenie 10.000x), dla próbek szkieł spienionych, kolejno, 3SK85 oraz 5SK85.

	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>Ca</i>	<i>Ag</i>
5SK85-pt1	43,6	0,8	-	-	21,9	-	24	9,8
5SK85-pt2	43,2	2,7	-	-	21,8	-	21,3	11
5SK85-ob3	44,9	9,8	2,3	0,5	28,8	-	2,4	11,2
5SK85-pt4	44,4	7,9	3,3	0,4	25,1	-	5,4	13,5
5SK85-pt5	45,4	10,4	1,6	-	25,1	1,9	5,3	10,3
5SK85-pt6	43	8	1	-	24,9	-	14,4	8,8
5SK85-ob7	42,6	7,5	1,1	-	24,4	-	12,4	9
5SK85-pt8	45,1	10,2	2,2	0,4	28,8	-	2,7	10,6

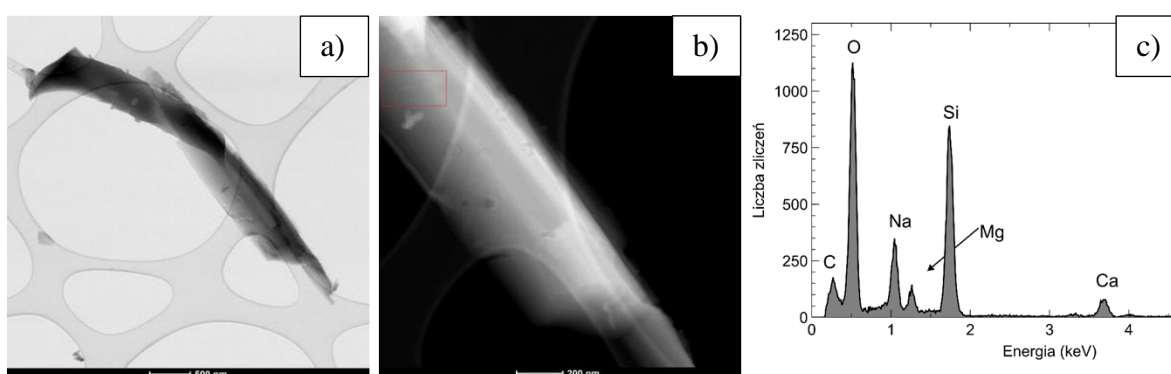


Rys. 61. Analiza EDS dla wybranych punktów oraz obszarów, dla próbki szkła spienionego 5SK85, powiększenie 10.000x.

Analiza strukturalna za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego wytworzonego szkła spienionego

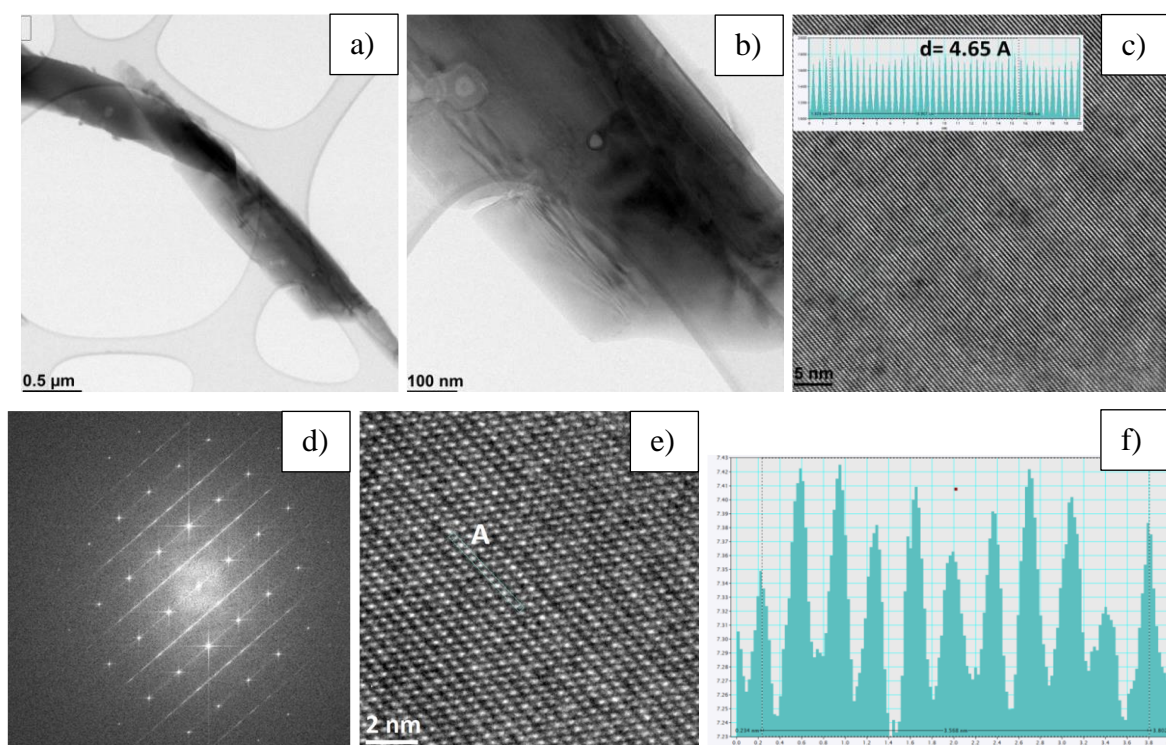
Analizowany materiał w postaci proszku zawierał cząstki o nieregularnym kształcie, zróżnicowanych rozmiarach oraz różniące się składem chemicznym. Wstępną selekcję przeprowadzono wykorzystując analizę składu chemicznego. Zauważono, że większość cząstek ma wydłużony, igłowy kształt, a ich długość wynosi ok. 5µm, średnica ok. 0,5 µm. Analizowane cząstki cechują się transparentnością dla wiązki elektronowej, co wynika z dominującego udziału lekkich pierwiastków. Analiza składu chemicznego wykazała obecność: C, O, Na, Mg, Al, Si i Ca.

Wollastonit jest minerałem, którego głównym składnikiem jest krzemian wapnia (CaSiO_3) – rysunek 62. Oznacza to, że w jego strukturze krystalicznej dominują atomy wapnia, krzemu i tlenu. W idealnym, czystym wollastonicie występowałyby wyłącznie te trzy pierwiastki. Jednak w naturze minerały często zawierają domieszki innych pierwiastków. W analizowanym przypadku atomy wapnia zostały częściowo zastąpione przez atomy sodu i magnezu. Obecna jest również niewielka ilość glinu.



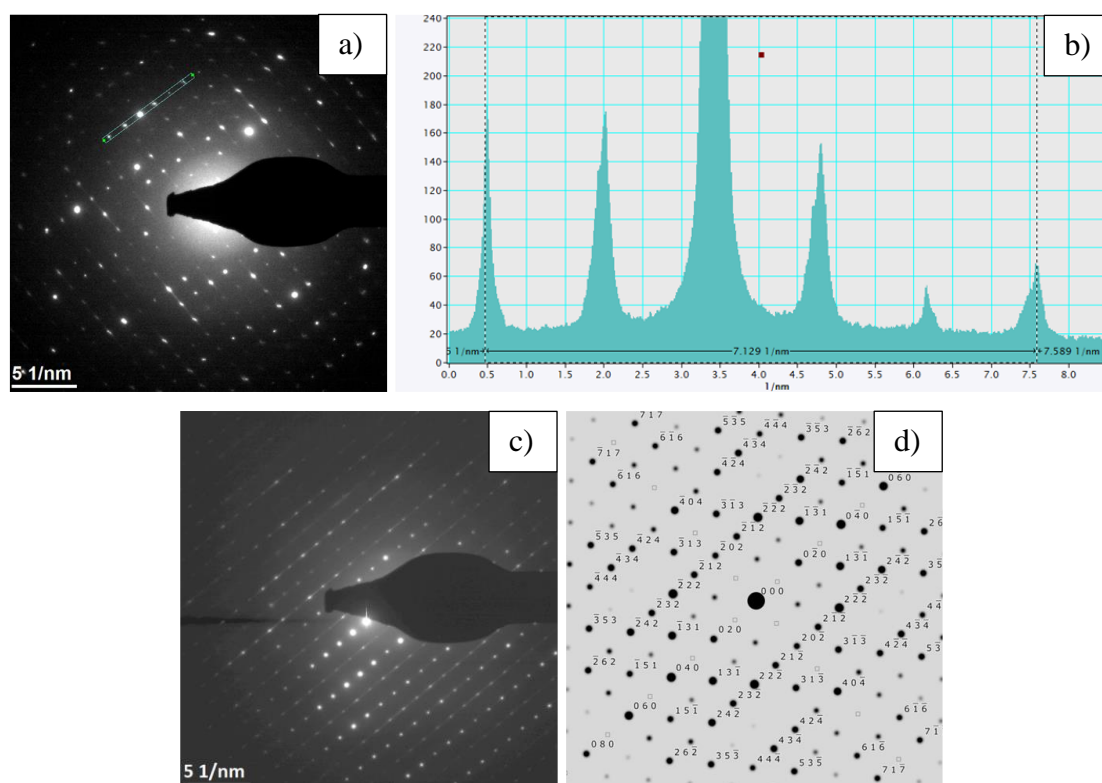
Rys. 62. Analiza morfologii i składu chemicznego wollastonitu, dla próbki 5SK85: a) obraz STE-BF; b) obraz STEM-HAADF z zaznaczeniem obszaru analizy składu chemicznego; c) widmo EDS.

Analiza struktury krystalicznej wollastonitu została przedstawiona na rysunku 63. Na powiększonym fragmencie cząstki (rys. 63b) widoczne są defekty struktury (zmiany kontrastu), ale nie można wskazać granic ziaren – obserwowany fragment jest monokryształem, co potwierdza wykonana transformata FFT (rys. 63d) typowa dla monokryształu, gdzie odległość płaszczyzn krystalicznych widocznych na obrazach wysokorozdzielczych (rys. 63c) wynosi ok. 4.65 Å. Na przedstawionym obrazie dyfrakcyjnym widoczne są linie (zamiast refleksów), co świadczy o poślizgu sieci krystalicznej w tym kierunku. Na rysunku 63e przedstawiono rozmieszczenie kolumn atomowych w analizowanym fragmencie próbki. Analiza profilowa zmian intensywności umożliwiła ocenę odległości między płaszczyznami krystalicznymi w wybranych kierunkach (rys. 63f). Dla przedstawionego przykładu wynosi ona ok. 3,5 Å.

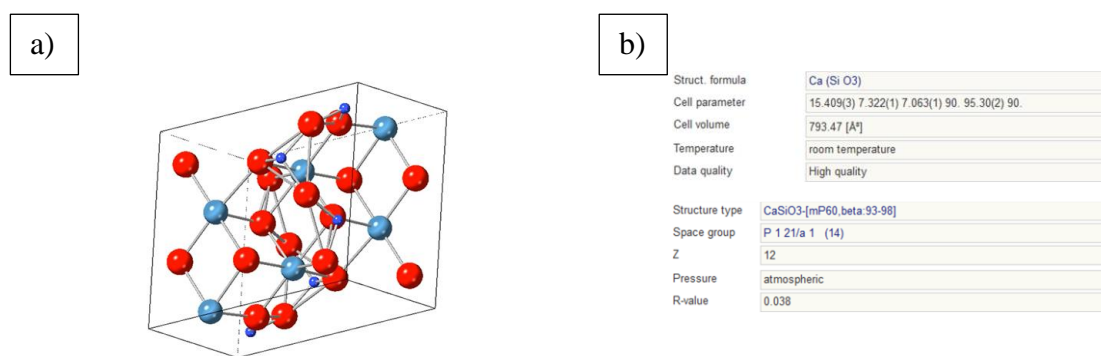


Rys. 63. Analiza struktury krystalicznej wollastonitu, dla próbki 5SK85: a,b) obraz TEM-BF wraz z powiększeniem; c) obraz HRTEM z widocznymi płaszczyznami krystalicznym; d) transformata Fouriera FFT, dla obrazu z rysunku 63c; e) obraz HRTEM; f) analiza profilowa zmian intensywności wzdłuż linii zaznaczonej symbolem A na rys. e.

Precyzyjna identyfikacja fazowa dokonywana jest w następstwie dyfrakcji elektronowej. Na rysunkach 64a oraz 64c przedstawiono dyfraktogramy elektronowe uzyskane w różnych obszarach analizowanej cząstki. Mają one ten sam skład fazowy i orientację, natomiast różnią się stopniem zdefektowania struktury krystalicznej. Pomiar odległości dokonywany jest dla kilku refleksów (rys. 64b), co umożliwia bardziej dokładne wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowych. Wyznaczone wartości porównano z kartotekami, a następnie dla wybranej fazy obliczono symulację komputerową dyfrakcji elektronowej w określonym kierunku. Postępowanie to pozwoliło zweryfikować nie tylko wartości odległości między płaszczyznami (jak to ma miejsce dla dyfrakcji rentgenowskiej), ale również kąty między płaszczyznami. Wzór chemiczny zidentyfikowanej fazy to CaSiO_3 (wollastonit), natomiast parametry komórki elementarnej zidentyfikowanej fazy są następujące: $a=15,409(3)$, $b=7,322(1)$, $c=7,063(1)$, $\alpha=90$, $\beta=95,30(2)$, $\gamma=90$ [439]. Model komórki elementarnej i dane krystalograficzne przedstawiono na rysunku 65.



Rys. 64. Identyfikacja fazowa wollastonitu, dla próbki 5SK85: a,c) dyfrakcja elektronowa SAED z dwóch fragmentów badanej cząstki widocznej na rys. 63a; b) profil zmian intensywności z rys. 64a (b); d) symulacja komputerowa dyfrakcji elektronowej dla fazy CaSiO_3 (grupa przestrzenna $P 1 21/a1$) w kierunku $[101]$.

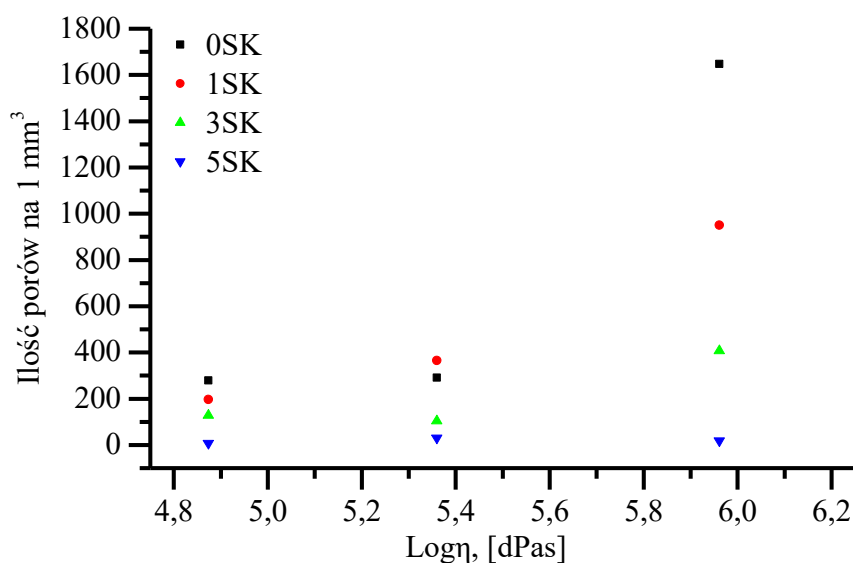


Rys. 65. Zdjęcia: a) model komórki elementarnej; b) dane krystalograficzne opracowane przez [439].

Analiza strukturalna za pomocą tomografii komputerowej dla wytworzonych szkieł spienionych

Wykonane badania, za pomocą tomografii komputerowej, umożliwiły ilościowe opisanie struktury porowatej wytworzonych szkieł spienionych. Stwierdzono, że zarówno wartość

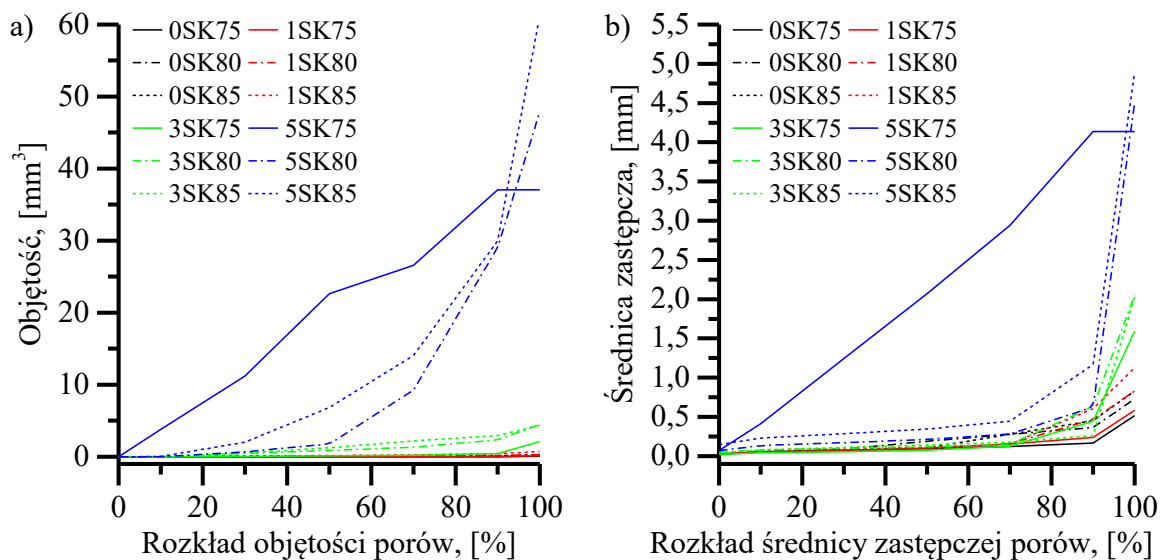
lepkości oraz udział masowy popiołu lotnego w zestawie komponentów, mają wpływ na wielkość oraz kształt porów, a zatem także na ilość porów przypadających na 1 mm^3 materiału. Zauważono, że największy wpływ na objętość porów ma zawartość popiołu lotnego w zestawie komponentów, szczególnie w przypadku zestawów wytwarzanych dla lepkości wynoszącej 5,96 dPas (rys. 66). Różnice struktury porowatej dla wytworzonych szkieł spienionych przedstawiono na rysunkach 68 – 71, na których przedstawiono wykonane analizy objętości porów (mm^3), badanych sześciennych wycinków z obrazów przestrzennych. Natomiast, na rysunku 67 przedstawiono rozkład wielkości porów pod względem ich objętości oraz obliczonej średnicy zastępczej (dla sfery). Na podstawie wykonanej komputerowej analizy objętości porów ustalono, że dla badanych próbek: 0SK75; 0SK80; 0SK85; 1SK75; 1SK80; 1SK85; 3SK75; 3SK80; 3SK85; 5SK75; 5SK80; 5SK85, średnia wartość objętości wynosi, odpowiednio (mm^3): 0,00061; 0,00344; 0,00359; 0,00106; 0,00275; 0,00508; 0,00246; 0,00965; 0,00784; 0,05204; 0,0324; 0,12966, stanowiąc, odpowiednio: 564%; 589%; 174%; 451%; 833%; 403%; 1582%; 1285%; 8531%; 5311%; 21256% średniej objętości próbki 0SK75.



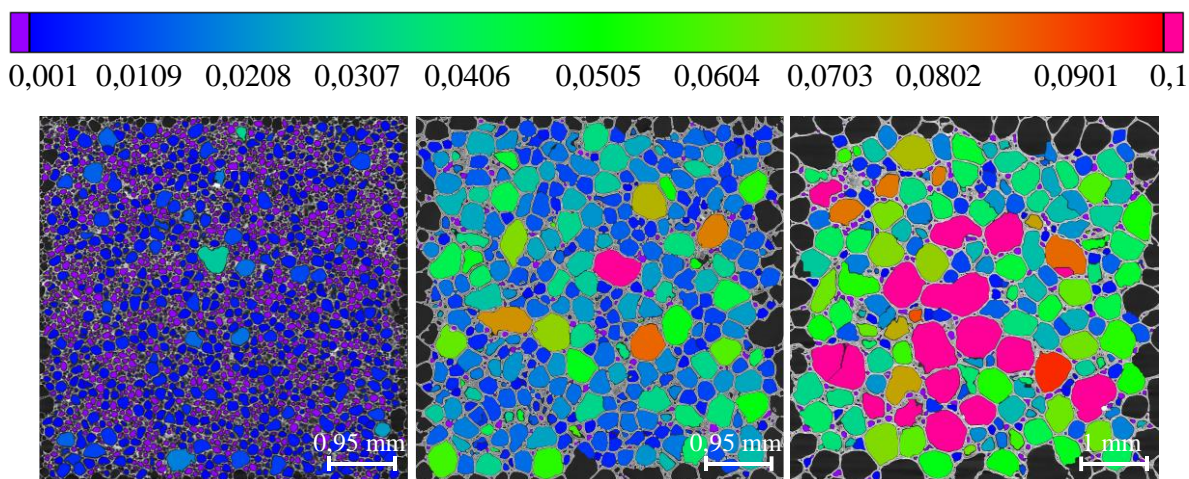
Rys. 66. Wykres zależności między ilością porów przypadających na 1 mm^3 objętości wytworzonych szkieł spienionych, a wartością lepkości.

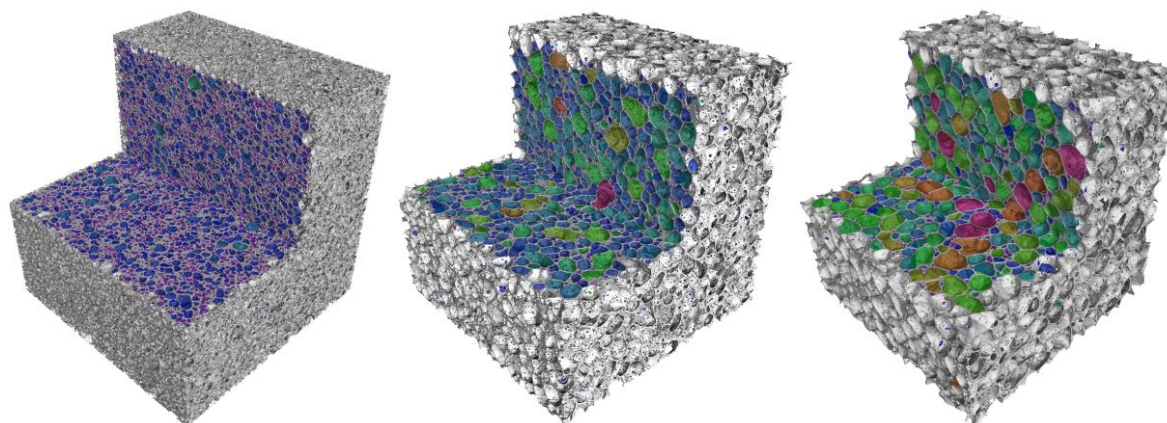
Zauważono także, że wraz ze wzrostem udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów zwiększa się niejednorodność struktury porowatej, ponieważ wartość współczynnika zmienności, dla wymienionych próbek, zmienia się następująco: 199%; 258%; 370%; 262%; 511%; 614%; 859%; 1044%; 1355%; 921%; 1639%; 943%. Zaznaczyć należy, że wraz ze zwiększeniem się wielkości porów, badanych materiałów, wykonane analizy są mniej

dokładne, ze względu na wykluczaną z obliczeń pewną część objętość porów, znajdujących się na krawędziach analizowanego wycinka z obrazu przestrzennego, a także ze względu na ograniczenia oprogramowania komputerowego, które nie ma możliwości w odpowiedni sposób podzielić/wyodrębnić pory analizowanych próbek, gdy ich kształt jest bardzo nieregularny.

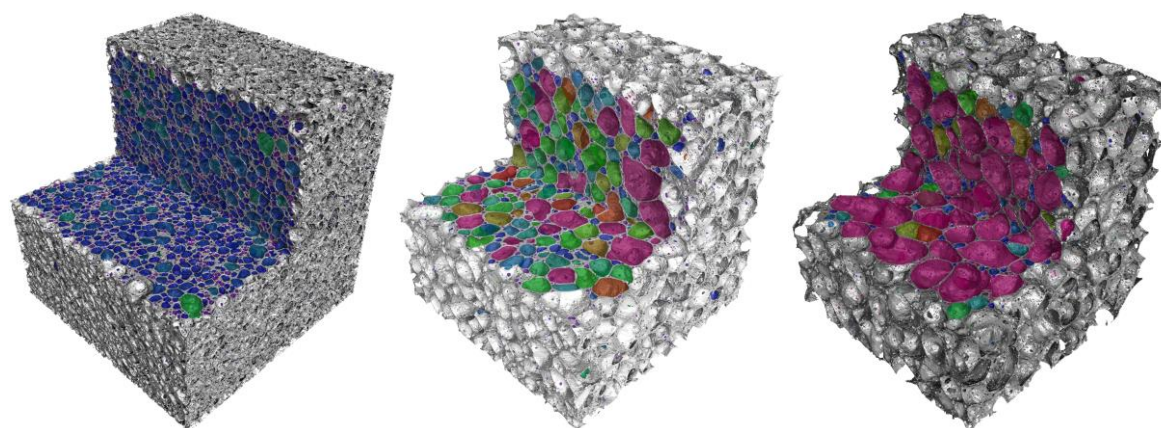
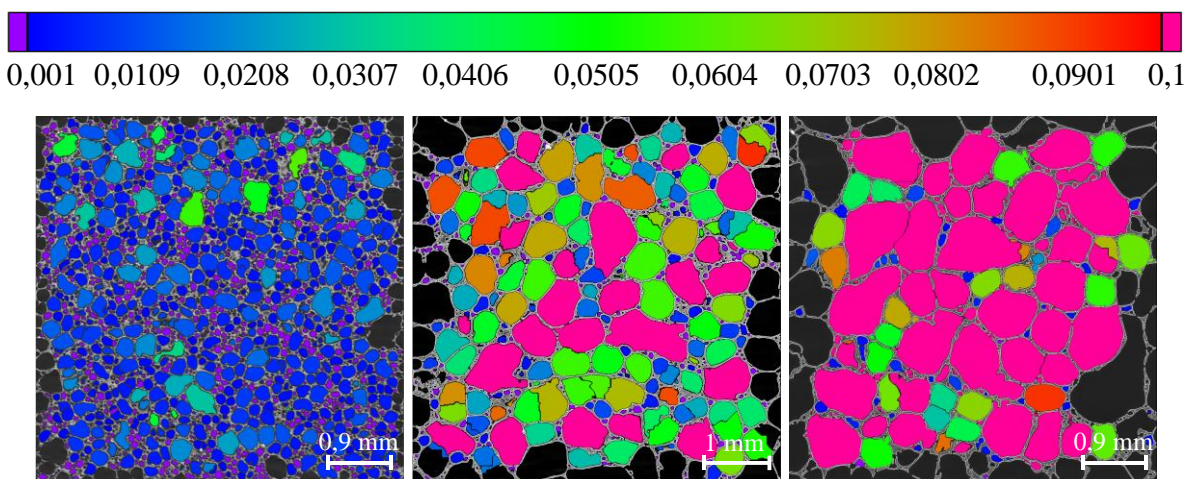


Rys. 67. Wykresy przedstawiające wielkości statystyczne: a) rozkładu objętości porów; b) rozkładu średnicy zastępczej porów.

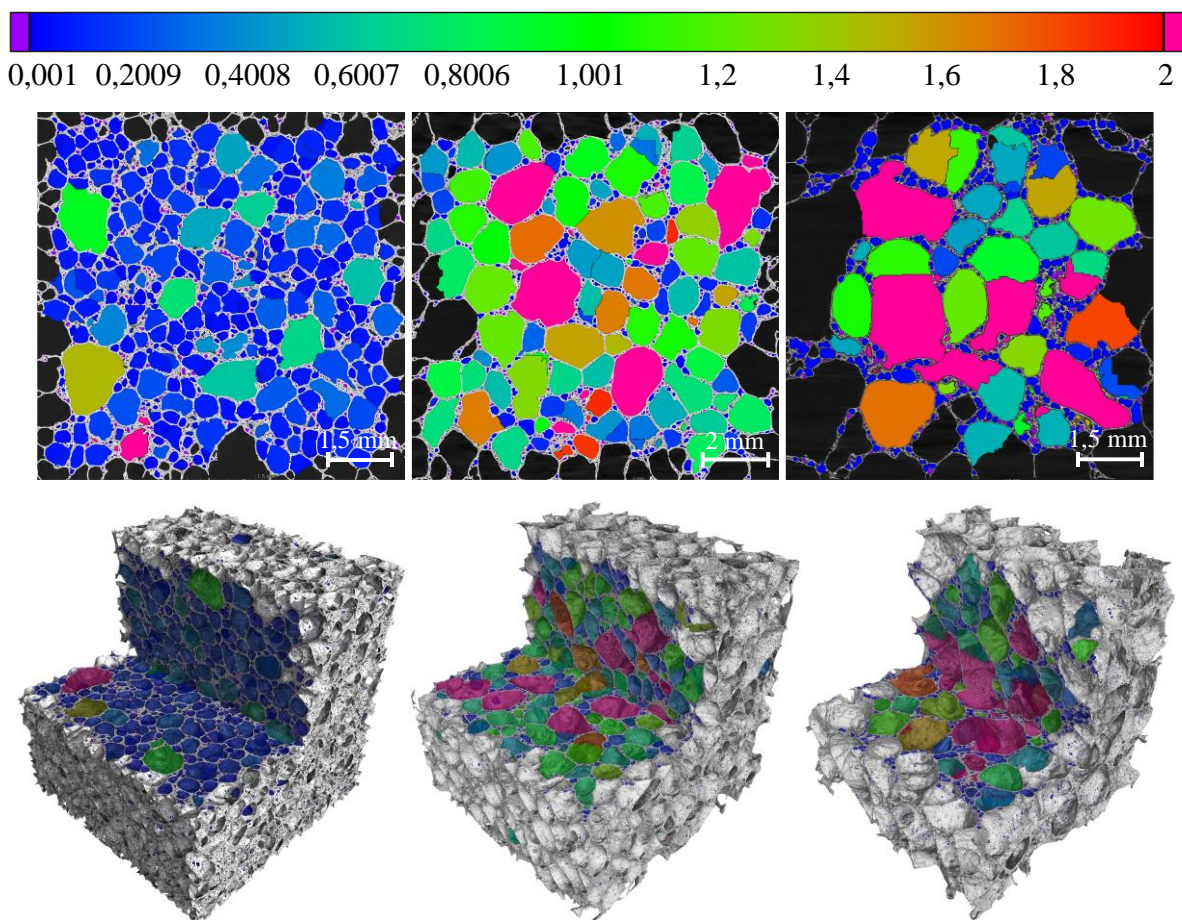




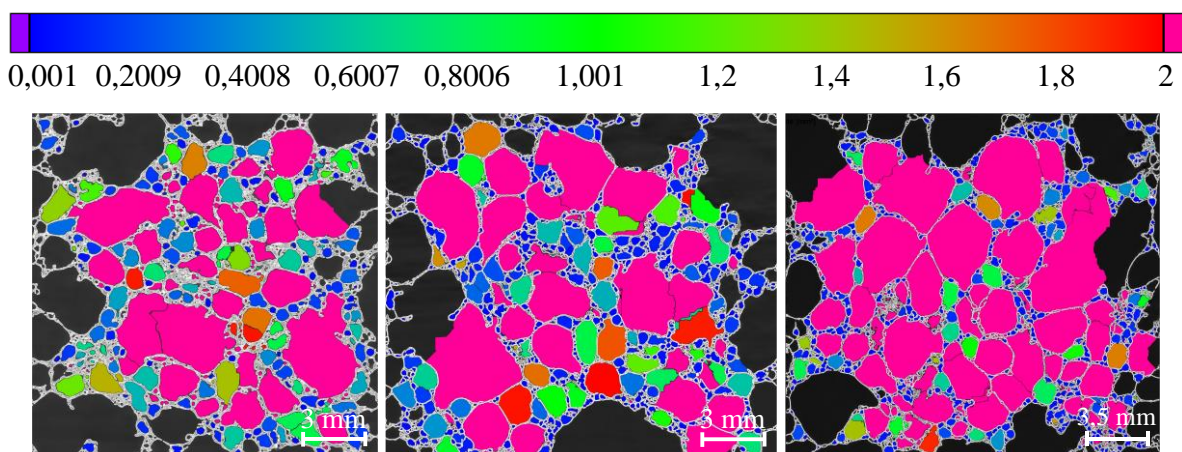
Rys. 68. Komputerowa analiza struktury porowatej wytworzonych szkieł spienionych, dla sześciangu, który wydzielono z obrazu przestrzennego, stworzonego na podstawie otrzymanych projekcji, odpowiednio dla próbek: OSK75, OSK80, OSK85.

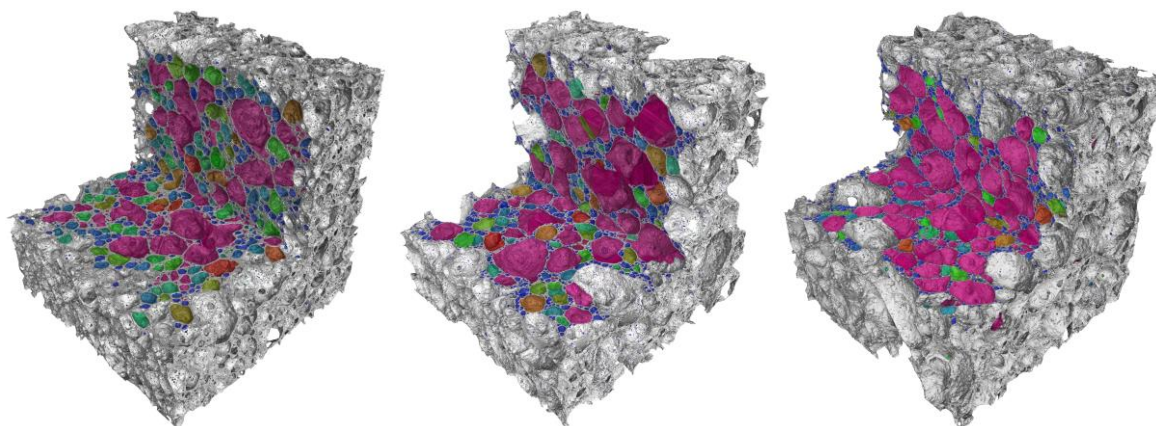


Rys. 69. Komputerowa analiza struktury porowatej wytworzonych szkieł spienionych, dla sześciangu, który wydzielono z obrazu przestrzennego, stworzonego na podstawie otrzymanych projekcji, odpowiednio dla próbek: 1SK75, 1SK80, 1SK85.



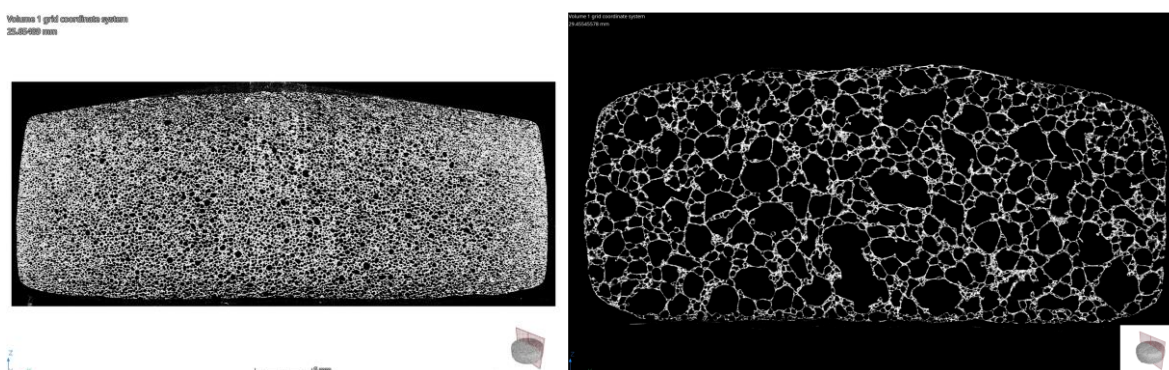
Rys. 70. Komputerowa analiza struktury porowatej wytworzonych szkieł spienionych, dla sześciangu, który wydzielono z obrazu przestrzennego, stworzonego na podstawie otrzymanych projekcji, odpowiednio dla próbek: 3SK75, 3SK80, 3SK85.





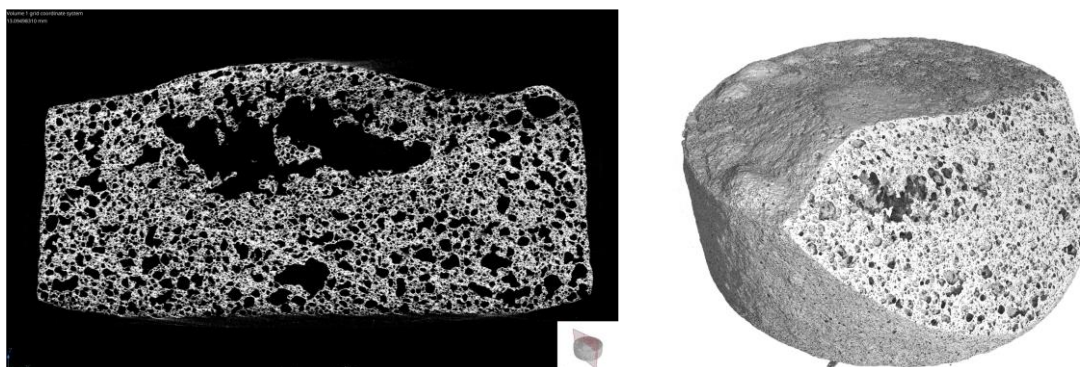
Rys. 71. Komputerowa analiza struktury porowatej wytworzonych szkieł spienionych, dla sześcienu, który wydzielono z obrazu przestrzennego, stworzonego na podstawie otrzymanych projekcji, odpowiednio dla próbek: 5SK75, 5SK80, 5SK85.

Na rysunku 72 przedstawiono przekroje poprzeczne dla próbek 0SK80 oraz 5SK80, które cechowały się największą oraz najmniejszą różnicą gęstości pozornej, dla wykonanej powyżej analizy między próbkami w stanie pierwotnym, a próbkami po wykonanej obróbce mechanicznej. Dla próbki 0SK80 zauważyć można gradient wielkości porów. Ich wielkość zwiększa się w kierunku środka próbki.



Rys. 72. Projekcja mikrotomograficzna, przekrój poprzeczny, odpowiednio, dla próbki szkła spienionego 0SK80 oraz 5SK80.

Na podstawie wykonanej projekcji próbki 10SK80, przedstawionej na rysunku 73, stwierdzono, że szkła spienione wytwarzane z zestawów zawierających 10% masy popiołu lotnego charakteryzują się dużą niejednorodnością struktury porowatej, w której wyróżnić można pęcherze, powstałe najprawdopodobniej na skutek zapadania się ścianek sąsiadujących z sobą porów. Ze względu na ten fakt, serie próbek 10SK nie zostały poddane badaniom charakteryzującym własności, takie jak wytrzymałość na ściskanie oraz dyfuzyjność cieplna.

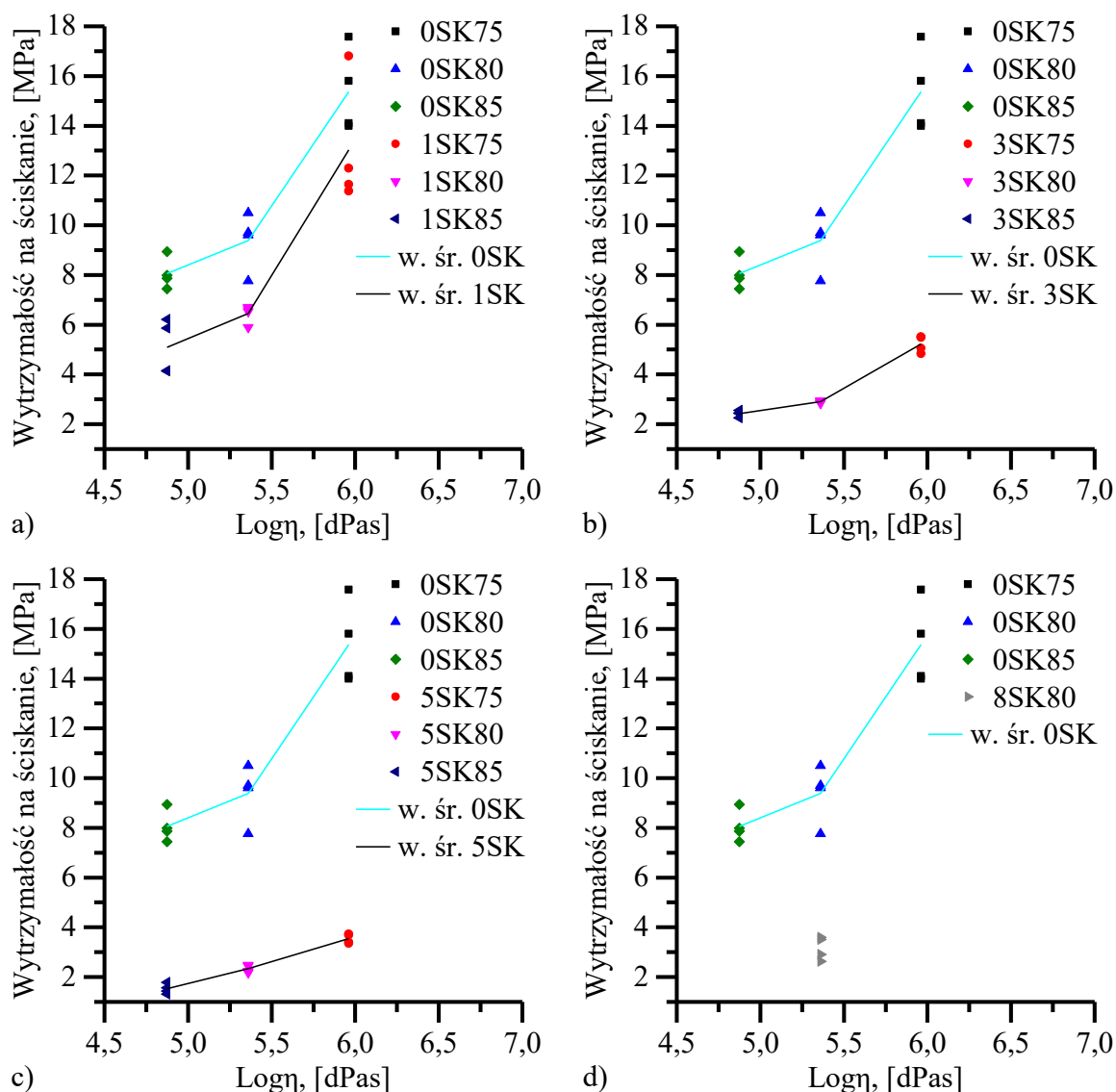


Rys. 73. Projekcja mikrotomograficzna, przekrój poprzeczny oraz obraz przestrzenny prześwietlanej próbki – rekonstrukcja obrazów, dla próbki 10SK80.

Wytrzymałości na ściskanie dla wytworzonych szkieł spienionych

Na rysunku 74 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie w funkcji lepkości, dla analizowanych serii próbek szkieł spienionych. Wyniki badań dla poszczególnych serii szkieł spienionych: 1SK, 3SK, 5SK, 8SK, przedstawiono w odniesieniu do zestawu komponentów 0SK, uznając go jako układ referencyjny. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że wartość lepkości zestawów komponentów w trakcie wytwarzania szkieł spienionych jest istotnym czynnikiem wpływającym na wytrzymałość na ściskanie próbek. Zauważono, że największą wytrzymałością na ściskanie cechują się materiały wytworzone dla najwyższych wartości lepkości. Jednakże niezależnie od wartości lepkości, zwiększenie udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów znacząco obniża wytrzymałość na ściskanie wytworzonych szkieł spienionych i pod tym względem jest głównym czynnikiem, mającym największy wpływ na analizowaną własność. Różnicę tę przedstawiono na przykładzie serii próbek 0SK75, której lepkość podczas obróbki cieplnej wynosiła 5,96 dPas, a średnia wartość wytrzymałości na ściskanie dla otrzymanych wytworów wyniosła 15,37 MPa (najwyższa wartość wytrzymałości na ściskanie spośród badanych próbek), gdzie dla serii próbek 5SK75, wytworzonych dla tożsamej wartości lepkości, lecz największej zawartości popiołu lotnego w zestawie, średnia wartość wytrzymałości na ściskanie wyniosła 3,54 MPa, stanowiąc 23,04% wartości układu referencyjnego 0SK75. Natomiast, średnia wartość wytrzymałości na ściskanie dla serii próbek 0SK85 wyniosła 8,06 MPa oraz dla serii próbek 5SK85 wyniosła 1,53 MPa (najniższa wartość wytrzymałości na ściskanie spośród badanych próbek), stanowiąc 18,94% wartości układu referencyjnego 0SK85. Porównując serię próbek 0SK75 oraz 5SK75 do serii próbek 0SK85 oraz 5SK85, a więc próbek których lepkość podczas obróbki cieplnej wynosiła 4,87 dPas, zauważono,

że seria próbek układu referencyjnego 0SK85, stanowi aż 52,42% średniej wartości wytrzymałości na ściskanie układu referencyjnego 0SK75, analogicznie, seria próbek 5SK85, stanowi aż 42,22% średniej wartości wytrzymałości na ściskanie serii próbek 5SK75.

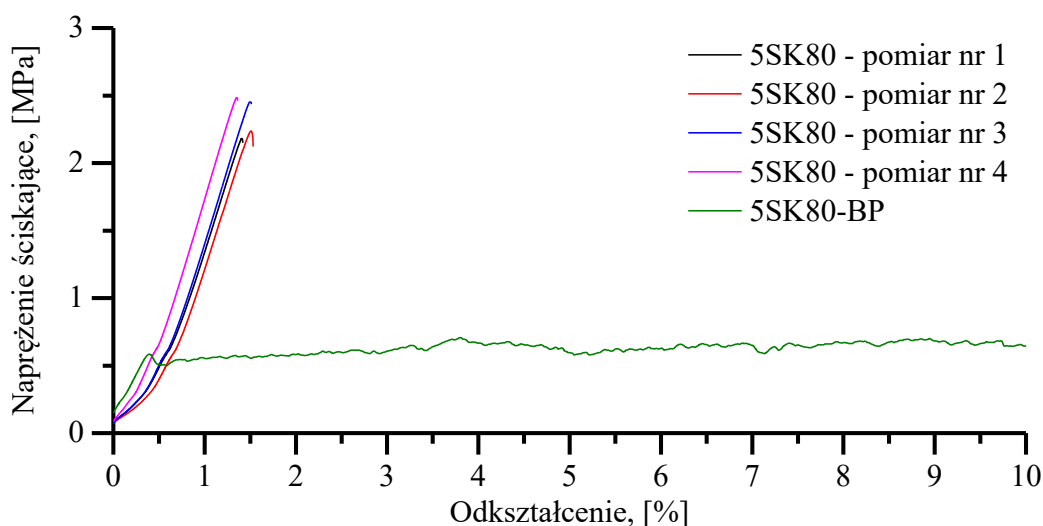


Rys. 74. Wykresy przedstawiające wpływ lepkości na wytrzymałość na ściskanie, badanych serii szkieł spienionych, gdzie jako materiały referencyjne przyjęto serię próbek 0SK względem: a) 1SK; b) 3SK; c) 5SK; d) 8SK.

Zauważono także, że 8% udział masy popiołu lotnego w zestawie komponentów spowodował zwiększenie średniej wartości wytrzymałości na ściskanie względem zestawu zawierającego 5% masy popiołu lotnego, obrabianego cieplnie dla jednakowej wartości lepkości, zwiększając się o 135,0%, z wartości 2,34 MPa do wartości 3,16 MPa (8SK80). Analizując rozbieżność otrzymanych wyników zauważono, że największym współczynnikiem zmienności

charakteryzuje się seria próbek 5SK80 oraz seria próbek 0SK80, dla których wartość współczynnika zmienności wynosi odpowiednio 21,69% oraz 19,52%. Najmniejszą wartością współczynnika zmienności charakteryzują się próbki serii 3SK75 oraz 5SK85, którego wartość odpowiednio wynosi 1,40% oraz 5,09%. W tabeli 24 przedstawiono średnie wartości wytrzymałości na ściskanie dla badanych szkieł spienionych wraz z wyznaczonymi dla nich wielkościami statystycznymi.

Na rysunku 75 oraz w załączniku C, na rysunkach C16 – C18, a także w tabeli 24 przedstawiono wyniki badań dla próbek badanych bez powłoki, gdzie otrzymane krzywe pomiarowe oraz wartości wytrzymałości na ściskanie porównano z próbkami badanymi z wykonaną powłoką, z żywicy epoksydowej. Zauważono, że wykonana modyfikacja istotnie wpłynęła na wartość wytrzymałości na ściskanie badanych próbek.



Rys. 75. Wykres przedstawiający krzywe pomiarowe naprężenie ściskające – odkształcenie, dla czterech próbek 5SK80 z wykonaną powłoką oraz dla analogicznej próbki bez wykonanej powłoki 5SK80-BP.

Zmianie uległ także charakter zniszczenia próbek, zauważono, że przebieg krzywych pomiarowych badanych próbek z wykonaną powłoką jest typowy dla materiałów kruchych, gdzie utrata nośności następuje w całej objętości badanego materiału oraz w okolicy środka próbki, natomiast próbki nieposiadające modyfikacji w strefie kontaktu z płytą urządzenia pomiarowego, ulegały dezintegracji w punkcie styku próbka – płyta pomiarowa, stąd też otrzymana wartość wytrzymałości na ściskanie jest wynikiem nośności powierzchniowej warstwy porów, zależność ta zwiększa się wraz ze zwiększającą się wielkością porów badanych materiałów, gdzie dla serii

próbek 5SK80 (2,34 MPa) średnia wartość wytrzymałości na ściskanie różni się o 400,1% względem analogicznej próbki badanej bez wykonanej powłoki 5SK80-BP (0,58 MPa). Stwierdzono zatem, że w celu zbadania własności wytrzymałościowych, dla wytworzonej charakterystycznej struktury porowatej, niezbędnym jest właściwe przygotowanie próbek do badań.

Tabela 24. Zestawienie wyników wytrzymałości na ściskanie, dla badanych serii próbek szkieł spienionych bez wykonanej powłoki oraz z powłoką, wykonaną z żywicy epoksydowej.

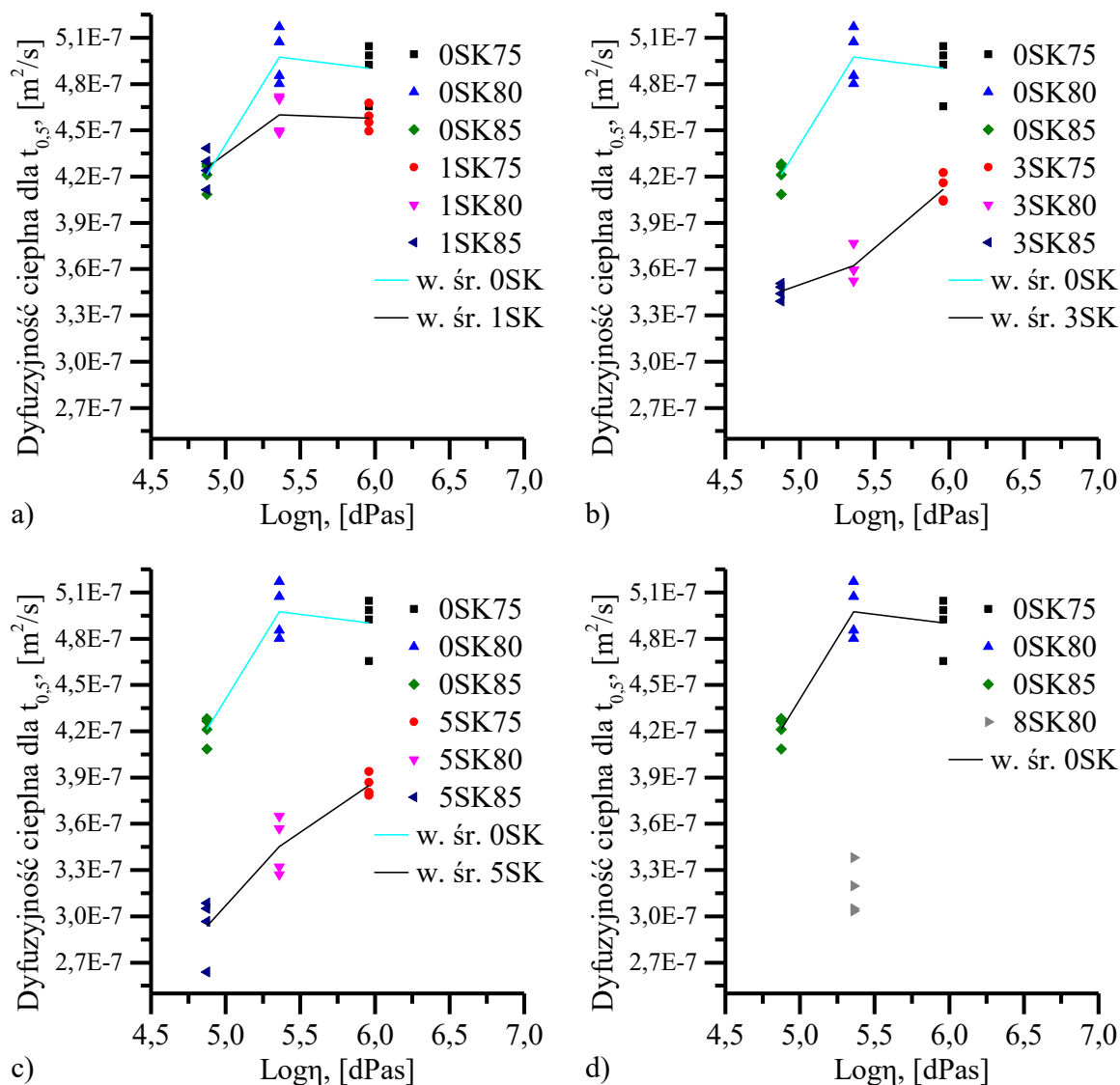
Próbka	Wytrzymałość na ściskanie σ_m [MPa]		Odchylenie standardowe S [MPa]	Współczynnik zmienności v [%]
	Pomiary bez powłoki	Pomiary próbek z powłoką, wykonaną z żywicy epoks.		
0SK75	5,23	15,37	1,69	11,01
0SK80	3,34	9,39	1,16	19,52
0SK85	2,38	8,06	0,63	6,38
1SK75	3,46	13,03	2,54	5,40
1SK80	2,12	6,45	0,37	12,35
1SK85	1,57	5,09	1,10	5,81
3SK75	1,49	5,22	0,33	1,40
3SK80	0,77	2,91	0,04	6,49
3SK85	0,68	2,43	0,12	14,83
5SK75	0,98	3,54	0,19	7,81
5SK80	0,58	2,34	0,15	21,69
5SK85	0,55	1,53	0,20	5,09
8SK80	1,83	3,16	0,47	13,37

Dyfuzyjności cieplnej dla wytworzonych szkieł spienionych oraz obliczone wartości współczynnika przewodzenia ciepła

Na rysunku 76 przedstawiono wyniki badań dyfuzyjności cieplnej w funkcji lepkości, dla analizowanych serii próbek szkieł spienionych, natomiast dla wybranych próbek, z badanych serii szkieł spienionych, zestawiono w załączniku C, na rysunkach C19 – C23, przedstawiono wykresy dla wzrostu temperatury w czasie, na podstawie których wyznaczano prostoliniowy odcinek charakterystyczny dla mierzonej dyfuzyjności cieplnej (określający szybkość z jaką materiał poddawany nagrzewaniu zmienia swoją temperaturę, na powierzchni przeciwległej do powierzchni nagrzewanej). Wyniki badań dla poszczególnych serii szkieł spienionych: 1SK, 3SK, 5SK, 8SK, przedstawiono w odniesieniu do zestawu komponentów 0SK, uznając go jako układ referencyjny. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że wartość lepkości zestawów komponentów w trakcie wytwarzania szkieł spienionych jest istotnym czynnikiem wpływającym na dyfuzyjność cieplną próbek. Zauważono, że największą dyfuzyjnością cieplną cechują się

materiały wytworzone dla najwyższych wartości lepkości. Jednakże niezależnie od wartości lepkości, zwiększenie udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów znacząco obniża dyfuzyjność cieplną wytworzonych szkieł spienionych i pod tym względem udział masowy popiołu lotnego jest głównym czynnikiem, mającym największy wpływ na analizowaną własność. Różnicę tę przedstawiono na przykładzie serii próbek 0SK75, której lepkość podczas obróbki cieplnej wynosiła 5,96 dPas, a średnia wartość dyfuzyjności cieplnej dla otrzymanych wytworów wyniosła $4,90E-07$ m²/s, gdzie dla serii próbek 5SK75, wytworzonych dla tożsamej wartości lepkości, lecz największej zawartości popiołu lotnego w zestawie, średnia wartość dyfuzyjności cieplnej wyniosła $3,85E-07$ m²/s, stanowiąc 78,51% wartości układu referencyjnego 0SK75. Natomiast, średnia wartość dyfuzyjności cieplnej dla serii próbek 0SK85 wyniosła $4,21E-07$ m²/s oraz dla serii próbek 5SK85 wyniosła $2,93E-07$ m²/s, stanowiąc 69,69% wartości układu referencyjnego 0SK85. Porównując serię próbek 0SK75 oraz 5SK75 do serii próbek 0SK85 oraz 5SK85, a więc próbek których lepkość podczas obróbki cieplnej wynosiła 4,87 dPas, zauważono, że seria próbek układu referencyjnego 0SK85, stanowi 85,89% średniej wartości dyfuzyjności cieplnej układu referencyjnego 0SK75, analogicznie, seria próbek 5SK85, stanowi 84,99% średniej wartości dyfuzyjności cieplnej serii próbek 5SK75. Zauważono także, że 8% udział masowy popiołu lotnego w zestawie komponentów spowodował zmniejszenie średniej wartości dyfuzyjności cieplnej względem zestawu zawierającego 5% masy popiołu lotnego, obrabianego cieplnie dla jednakowej wartości lepkości, a zmiana ta wyniosła 8,33%, tj. z wartości $3,45E-07$ m²/s do wartości $3,17E-07$ m²/s (8SK80). Ponadto, próbki z serii 8SK80 najwolniej reagowały na wymuszoną zmianę temperatury, spośród wszystkich wytworzonych serii przy wartości lepkości wynoszącej 5,36 dPas. Zauważono także, że próbki z serii 0SK80 ($4,97E-07$ m²/s) cechowały się największą wartością dyfuzyjności cieplnej, natomiast próbki z serii 5SK85 ($2,93E-07$ m²/s) najmniejszą wartością dyfuzyjności cieplnej. Ponadto średnie wartości dyfuzyjności cieplnej dla serii próbek 0SK85 oraz 1SK85 mają zbliżone wartości, odpowiednio $4,21E-07$ m²/s oraz $4,26E-07$ m²/s. Zaobserwowano także że średnia wartość dyfuzyjności cieplnej dla serii próbek 0SK oraz 1SK zwiększa się wraz z zmniejszeniem lepkości, z wartości 5,96 do 5,36 dPas, obrabianych cieplnie zestawów komponentów, lecz dalsze obniżenie lepkości, do wartości 4,87 dPas, powoduje zauważalne zmniejszenie wartości dyfuzyjności cieplnej, z wartości $4,97E-07$ m²/s do wartości $4,21E-07$ m²/s, dla próbek 0SK80 oraz 0SK85, co stanowi zmianę o 15,35%, gdzie analogiczna zmiana wartości dyfuzyjności cieplnej między próbkami 0SK75 ($4,90E-07$ m²/s) oraz 0SK80 ($4,97E-07$ m²/s) wynosi 101,47%. Analizując rozbieżność otrzymanych wyników zauważono, że największym współczynnikiem

zmienności charakteryzuje się seria próbek 5SK85, 5SK80 oraz seria próbek 8SK80, dla których wartość współczynnika zmienności wynosi odpowiednio 6,95%, 5,37% oraz 5,09%.



Rys. 76. Wykresy przedstawiające wpływ lepkości na dyfuzyjność cieplną, badanych serii szkieł spienionych, gdzie jako materiały referencyjne przyjęto serię próbek 0SK względem: a) 1SK; b) 3SK; c) 5SK; d) 8SK.

Najmniejszą wartością współczynnika zmienności charakteryzują się próbki serii 3SK85, 1SK75 oraz 5SK75, którego wartość odpowiednio wynosi 1,48%, 1,67% oraz 1,82%. W tabeli 25 przedstawiono średnie wartości dyfuzyjności cieplnej dla badanych szkieł spienionych wraz z wyznaczonymi dla nich wielkościami statystycznymi, a także obliczone na podstawie dyfuzyjności cieplnej wartości przewodności cieplnej. Zauważyć przy tym można, że obliczona wartość przewodności cieplnej zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem wartości lepkości,

obrabianych cieplnie zestawów komponentów oraz wraz ze zwiększeniem się udziału masowego popiołu lotnego, poza próbką 8SK80, dla której zauważono wzrost obliczonej przewodności cieplnej z wartości 0,042 W/m*K, dla serii próbek 5SK80, do wartości 0,063 W/m*K (8SK80).

Tabela 25. Zestawienie wyników dyfuzyjności cieplnej α , dla badanych serii próbek szkielek spienionych oraz obliczonych na jej podstawie wartości przewodności cieplnej λ .

Próbka	Dyfuzyjność cieplna [m ² /s]	Przewodność cieplna [W/m*K]	Odchylenie standardowe S, dla α	Współczynnik zmienności v [%], dla α
	α	λ		
0SK75	4,90E-07	0,161	1,72E-08	3,50
0SK80	4,97E-07	0,112	1,75E-08	3,52
0SK85	4,21E-07	0,089	9,00E-09	2,14
1SK75	4,58E-07	0,142	7,65E-09	1,67
1SK80	4,60E-07	0,094	1,27E-08	2,76
1SK85	4,26E-07	0,075	1,13E-08	2,65
3SK75	4,12E-07	0,083	8,97E-09	2,18
3SK80	3,62E-07	0,047	1,04E-08	2,88
3SK85	3,46E-07	0,042	5,10E-09	1,48
5SK75	3,85E-07	0,066	7,02E-09	1,82
5SK80	3,45E-07	0,042	1,85E-08	5,37
5SK85	2,93E-07	0,030	2,04E-08	6,95
8SK80	3,17E-07	0,063	1,61E-08	5,09

Należy zaznaczyć, że uzyskane wartości dyfuzyjności cieplnej mogą odbiegać od wartości rzeczywistych dla badanych materiałów, ze względu na to, że badaniom poddano próbki o stosunkowo dużej grubości, które zostały przygotowane pod kątem pomiarów wytrzymałości na ściskanie. Z kolei, wartości rzeczywiste dyfuzyjności cieplnej są uzyskiwane w przypadku badań próbek standardowych o grubości typowo do 4 mm (np. stosując aparaturę typu LFA, wg normy ASTM E1461 [393]), wytworzonych z litych materiałów, zazwyczaj o dużej wartości przewodności cieplnej, dla których – w warunkach wykonywanego eksperymentu – występuje krótki czas propagacji ciepła przez grubość próbki i związane z tym niewielkie straty ciepła. Stosując aparaturę typu LFA, wg normy ASTM E1461 [393]), wytworzonych z litych materiałów, zazwyczaj o dużej wartości przewodności cieplnej, dla których – w warunkach wykonywanego eksperymentu – występuje krótki czas propagacji ciepła przez grubość próbki i związane z tym niewielkie straty ciepła. Przy czym, dla badanych w tej pracy materiałów o strukturze porowatej, konieczne było użycie próbek o dużej grubości (wynikającej z wielokrotności wielkości porów), co jest typowym zabiegiem stosowanym w badaniach parametrów cieplnych materiałów

porowatych stosowanych w budownictwie [395]. Kolejnym czynnikiem, mającym wpływ na uzyskiwany wynik dyfuzyjności cieplnej, były cienkie warstwy żywicy epoksydowej na obu powierzchniach badanych próbek, których wytworzenie było konieczne zarówno w aspekcie wykonywanych badań mechanicznych, jak i cieplnych, gdyż pomiar dyfuzyjności cieplnej wykonywany jest w warunkach propagacji ciepła od jednej do drugiej powierzchni próbki (co było trudne do uzyskania dla próbek posiadających otwarte pory, które powstały podczas przygotowania próbek do badań w procesie frezowania). Stąd należy mieć na uwadze, że rzeczywistą wielkością wyznaczaną podczas wykonywanego eksperymentu była wielkość określana w literaturze jako „dyfuzyjność cieplna pozorna” [440]. Jednakże, mając na uwadze cel niniejszej pracy, znajomość dokładnych bezwzględnych wartości dyfuzyjności cieplnej nie była konieczna. Ważniejszym było wyznaczenie wartości względnych (które były możliwe do uzyskania w warunkach wykonywanego eksperymentu), umożliwiających utworzenie poszukiwanych zależności, wiążących uzyskaną wartość dyfuzyjności cieplnej z wartością lepkości obrabianego cieplnie zestawu komponentów oraz z wartością gęstości pozornej.

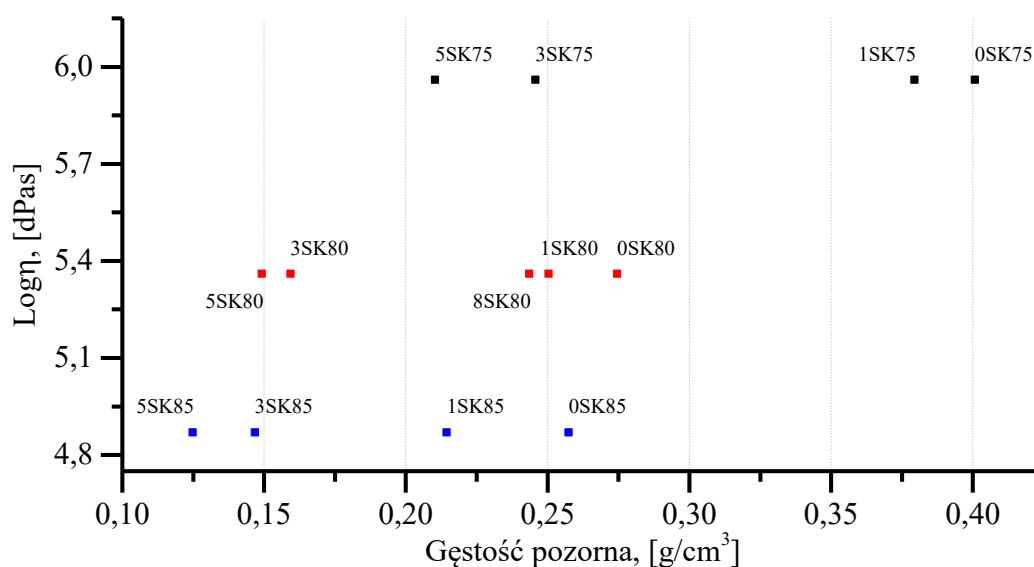
8. Podsumowanie

Na podstawie wykonanych badań i analiz (m.in. analizy cieplnej), oznaczania strat prażenia, analizy składu fazowego oraz oceny wpływu parametrów obróbki cieplnej i udziału masowego komponentów w zestawach przygotowanych do wytworzenia szkieletu spienionych stwierdzono, że popiół lotny o frakcji poniżej 45 μm , pochodzący ze spalania odpadów drewnopochodnych, można z powodzeniem stosować jako środek porotwórczy. Za własność tę odpowiada związek zidentyfikowany jako kalcyt, czyli węglan wapnia, którego zastosowanie jako środka porotwórczego w celu wytwarzania szkieletu spienionych zostało opisane m.in. w publikacjach [153, 196, 199, 200].

Na podstawie zrealizowanych badań struktury szkieletu spienionych, stwierdzono, że jakościowy i ilościowy skład fazowy oraz struktura szkieletu piany są uzależnione od warunków obróbki cieplnej oraz od udziału masowego popiołu lotnego w zestawach komponentów. Ponadto stwierdzono, że wraz ze zmianą obserwowanej struktury szkieletu spienionych istotnie zmieniają się własności mechaniczne oraz cieplne, dlatego stwierdzić można, że postawiona teza pracy jest zasadna.

Wykonane badania rentgenowskiej analizy fazowej XRD, transmisyjnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej umożliwiły identyfikację zmian w strukturze więźby szklanej. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej zmianie ulega ilość fazy amorficznej w szklach spienionych, natomiast wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego, w zestawach komponentów, zmianie ulega jakościowy oraz ilościowy skład fazowy. Zauważono, że najniższą zawartością części amorficznych charakteryzuje się seria próbek wytworzonych przy użyciu zestawu komponentów dla 1% masy gliceryny (OSK), dla których ilościowy skład fazowy charakteryzował się zbliżonymi między sobą wartościami, takich faz jak: wollastonit, kwarc, krystobalit, trydymit. Zaobserwowano, że proporcje wymienionych faz uległy zmianie, gdy do zestawów komponentów został dodany popiół lotny. Dla rozważanego przypadku główną fazą był wollastonit oraz kwarc, gdzie udział procentowy fazy wollastonitu zwiększał się wraz ze zwiększeniem udziału masowego popiołu lotnego oraz zwiększeniem temperatury obróbki cieplnej, przy równoczesnym zmniejszeniu udziału procentowego trydymitu. Obecność wollastonitu w wytworzonych szklach spienionych potwierdzono także na podstawie analizy odległości międzypłaszczyznowych dla otrzymanych dyfrakcji elektronowych. Ponadto, na podstawie punktowej analizy SEM-EDS, zidentyfikowano fazy cechujące się proporcją pierwiastków odpowiadającą krzemianowi wapnia CaSiO_3 . Wollastonit zidentyfikowany został także w badaniach przedstawionych w publikacjach [142, 154, 298, 299, 314, 441, 155, 188, 192, 194, 197, 253, 265, 283], gdzie w publikacji [314] wykonano obróbkę cieplną w temperaturze 900°C oraz 950°C, dla zestawów składających się z szkła sodowo-wapniowego, natomiast w publikacji [155] wykonano obróbkę cieplną zestawu składającego się z szkła sodowo-wapiennego w temperaturze 800°C oraz 900°C. W publikacji [253] stwierdzono, że wollastonit wykrył się w wytworzonych szklach spienionych na skutek reakcji CaO , pochodzącego z rozkładu cieplnego węglanu wapnia, z więźbą szkła, która to głównie składa się z SiO_2 . Ponadto w publikacji [154] na podstawie wykonanych badań SEM zaobserwowano, że w wyniku obróbki cieplnej w temperaturze 850°C na powierzchni szkieletu porów wykryły się słupkowe/igłowe ziarna, które zidentyfikowano jako krystality wollastonitu. Obecność wollastonitu w strukturze szkieletu szkieł spienionych może przekładać się na poprawę długookresowej immobilizacji metali ciężkich [230]. Na podstawie wykonanych badań trudno jednoznacznie ocenić, w jakim stopniu zmiana składu fazowego wpływa na własności mechaniczne oraz cieplne. Stwierdzono natomiast, że głównym czynnikiem wpływającym na te własności jest gęstość pozorna oraz mikro- i makrostruktura porów.

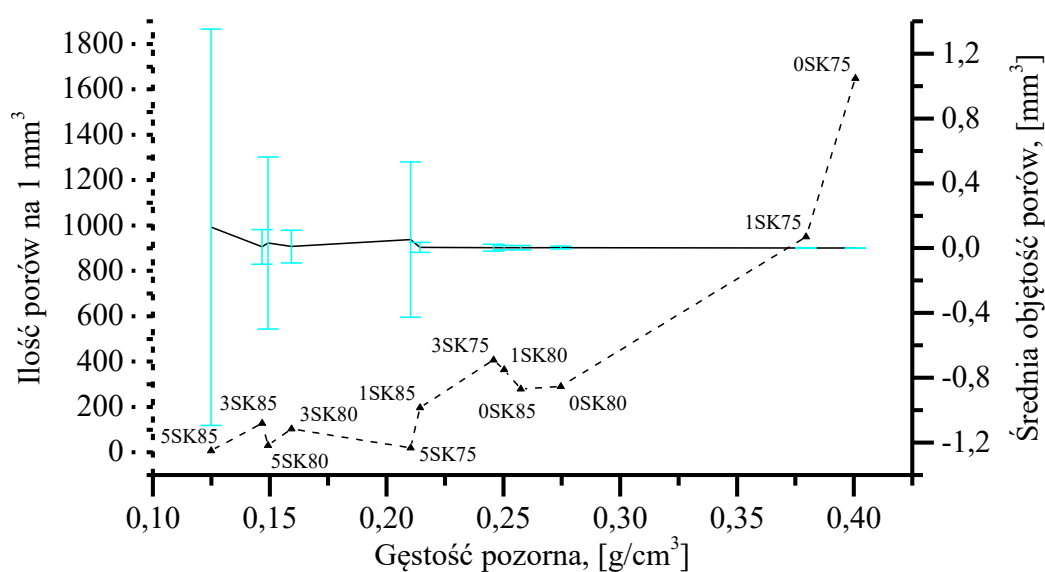
Na podstawie wykonanej analizy parametrów obróbki cieplnej stwierdzono, że gęstość oraz wielkość porów szkieletu spienionych jest uzależniona od zastosowanej temperatury i udziału masowego popiołu lotnego w zestawie komponentów. Zależności te zilustrowano na rysunku 77 oraz rysunku 78, na których przedstawiono odpowiednio wykres zależności między gęstością pozorną i lepkością oraz wykres zależności między gęstością pozorną a ilością porów, przypadających na 1 mm^3 , a także między gęstością pozorną oraz średnią objętością porów (mm^3). Zauważono, że gęstość szkieletu spienionych kształtowana jest poprzez zmianę temperatury obróbki cieplnej oraz ilość środka porotwórczego. Wytworzone szkła spienione wykazujące wyższe wartości lepkości oraz mniejszej zawartości popiołu lotnego cechują się większą gęstością pozorną oraz większą ilością porów przypadających na 1 mm^3 , a ich średnia objętość jest porównywalna. Ponadto, rozważając zależność między gęstością pozorną oraz ilością porów przypadających na 1 mm^3 , nie stwierdza się jednoznacznej zależności między gęstością pozorną, a ilością porów przypadających na 1 mm^3 . Wskazaną obserwację można zauważyć, analizując własności próbek 5SK85 oraz 5SK75. Ich gęstość pozorną wynosi odpowiednio: 0,125; 0,210 g/cm^3 , tj. próbka 5SK75 posiada o 169% większą gęstość pozorną względem próbki 5SK85, natomiast próbki te cechują się ilością porów na 1 mm^3 wynoszącą dla 5SK85 7,7, natomiast dla 5SK75 19,2, na 1 mm^3 .



Rys. 77. Wykres przedstawiający zależność między gęstością pozorną oraz lepkością dla wytworzonych szkieletów spienionych.

Można zatem wywnioskować, że średnia grubość ścianek szkieletu piany próbki 5SK75 musi być większa od próbki 5SK85. Podobną zależność zauważono między próbkami 0SK80 oraz

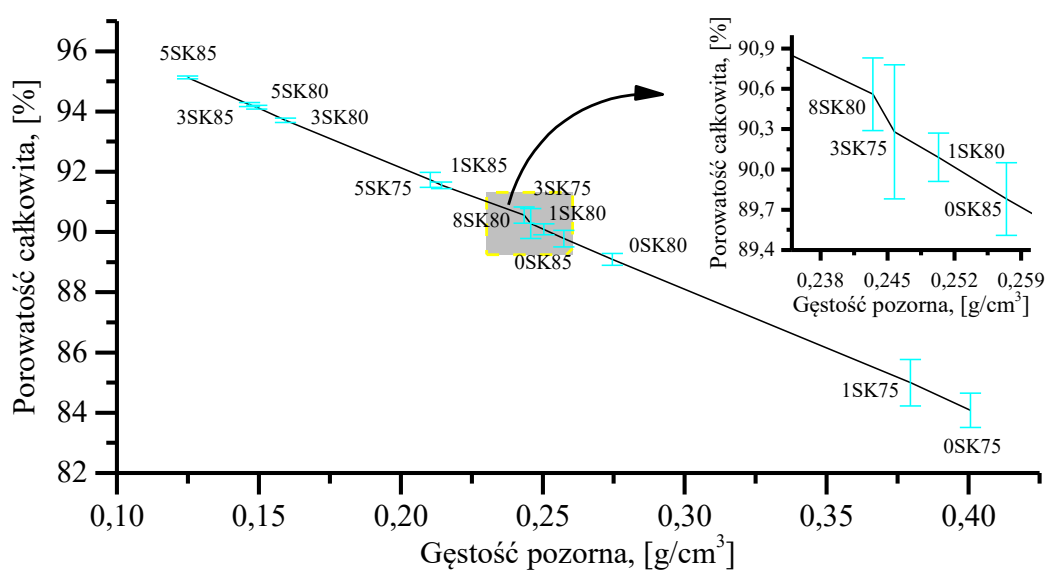
1SK85, dla których różnica w ilości porów na 1 mm^3 wynosi 93,8, natomiast różnica gęstości pozornej wynosi $0,06 \text{ g/cm}^3$. Zaobserwowana zależność powinna mieć wpływ na badane własności mechaniczne oraz cieplne, gdzie należy spodziewać się, że próbka 5SK75 powinna charakteryzować się wyższą wytrzymałością na ściskanie oraz większą wartością dyfuzyjności cieplnej, pomimo zbliżonej ilości porów przypadających na 1 mm^3 . Nie bez znaczenia dla badanych własności jest także jednorodność struktury porowatej. Zauważono, że ta cechuje się większą niejednorodnością, gdy wytworzone szkła spienione wykazują niższą lepkość oraz większy udział masy popiołu lotnego. Potwierdzają to badania i analizy SEM oraz micro-CT, za pomocą których ustalono, że w ściankach – szkielecie piany – znajdują się liczne drobne pory, których wymiary są o kilka rzędów wielkości mniejsze od otaczających je duży porów o nieregularnych kształtach. Można je określić porami głównymi, gdyż to one w rzeczywistości są negatywem szkieletu piany.



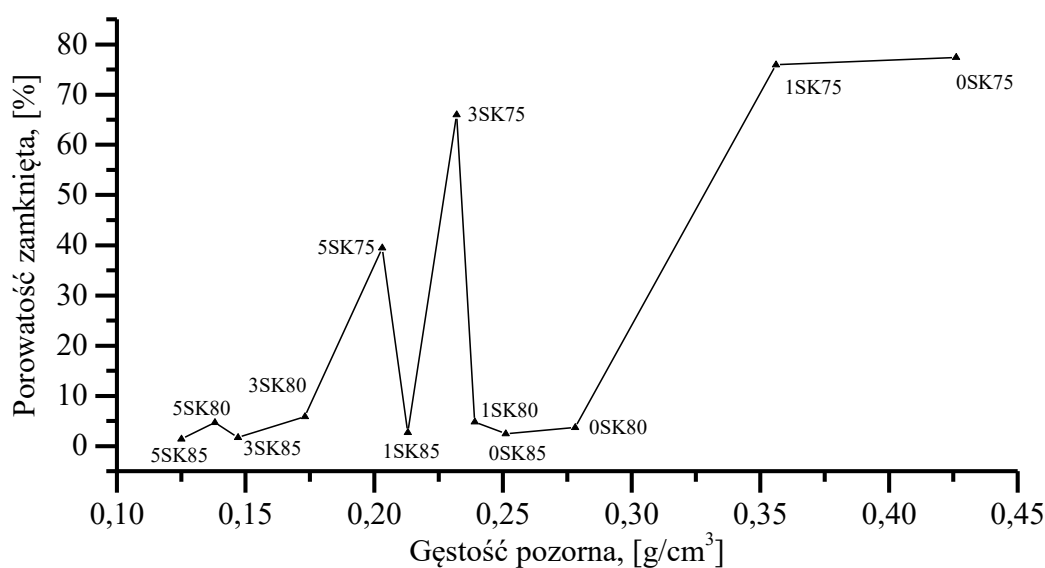
Rys. 78. Wykres przedstawiający zależność między gęstością pozorną oraz strukturą porowatą – ilość porów na 1 mm^3 oraz średnia objętość porów dla wytworzonych szkieł spienionych.

Na podstawie wykonanych badań ustalono także, że zależność między gęstością pozorną a porowatością całkowitą jest liniowa, gdzie jedynie dla próbki 8SK80 nieznacznie odbiega od zależności liniowej, przedstawionej na rysunku 79. Powodem tego może być wyższa gęstość rzeczywista badanego szkła spienionego 8SK80. Ponadto, na podstawie zależności między wartością gęstości pozornej oraz porowatości zamkniętej, przedstawionej na rysunku 80, stwierdzono, że udział porowatości zamkniętej w badanych szkiełach spienionych uzależniony jest głównie od temperatury obróbki cieplnej, tj. niższa temperatura powoduje wzrost porowatości

zamkniętej oraz że nie jest uzależniona od gęstości pozornej (jednakże próbki z serii xSK75 o większej gęstości pozornej cechują się wyższą porowatością zamkniętą, co wynika z faktu, że wytwarzano je dla najwyższej możliwej wartości lepkości, wynoszącej 5,96 dPas). Stąd można wywnioskować, że na wartość porowatości zamkniętej wpływ ma lepkość, w trakcie procesu wytwarzania szkieł spienionych, a także stopień dewitryfikacji więźby szklanej, który może przyczyniać się do powstawania otwartych połączeń między sąsiednimi porami, zgodnie z doniesieniami w pracy [332], gdzie próbki obrabiane w temperaturze 840 – 880°C cechowały się porowatością otwartą oraz obecnością takich faz jak dewitryt, diopsyd, krystobalit oraz kwarc. Na podstawie analizy składu fazowego wytworzonych szkieł spienionych zauważono, że stopień dewitryfikacji szkieletu piany zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania oraz spadkiem wartości lepkości, co może tłumaczyć spadek wyznaczonych wartości porowatości zamkniętej.

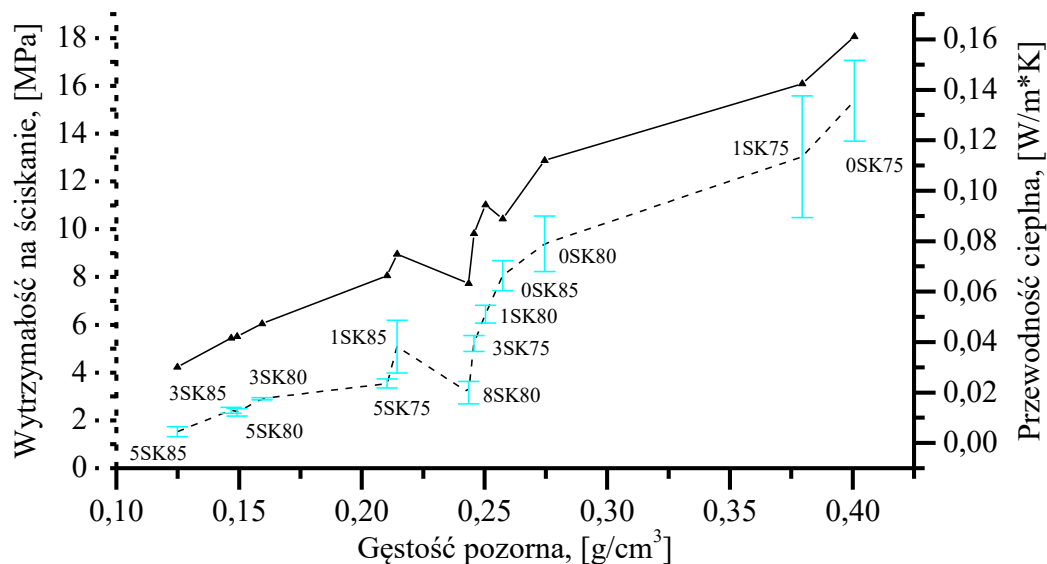


Rys. 79. Wykres przedstawiający zależność między gęstością pozorną oraz porowatością całkowitą dla wytworzonych szkieł spienionych.

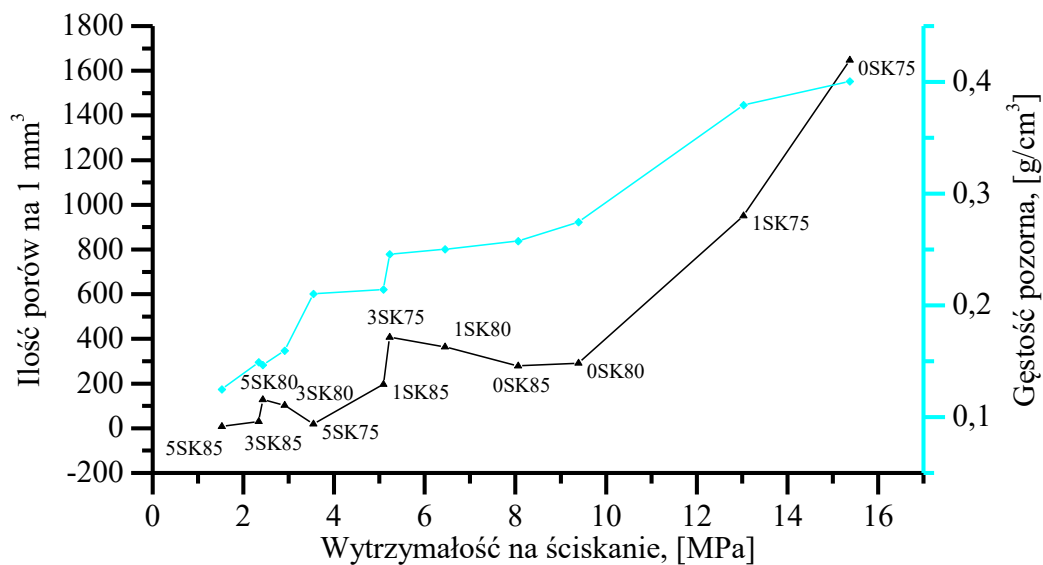


Rys. 80. Wykres przedstawiający zależność między gęstością pozorną oraz porowatością zamkniętą, dla wytworzonych szkieł spienionych.

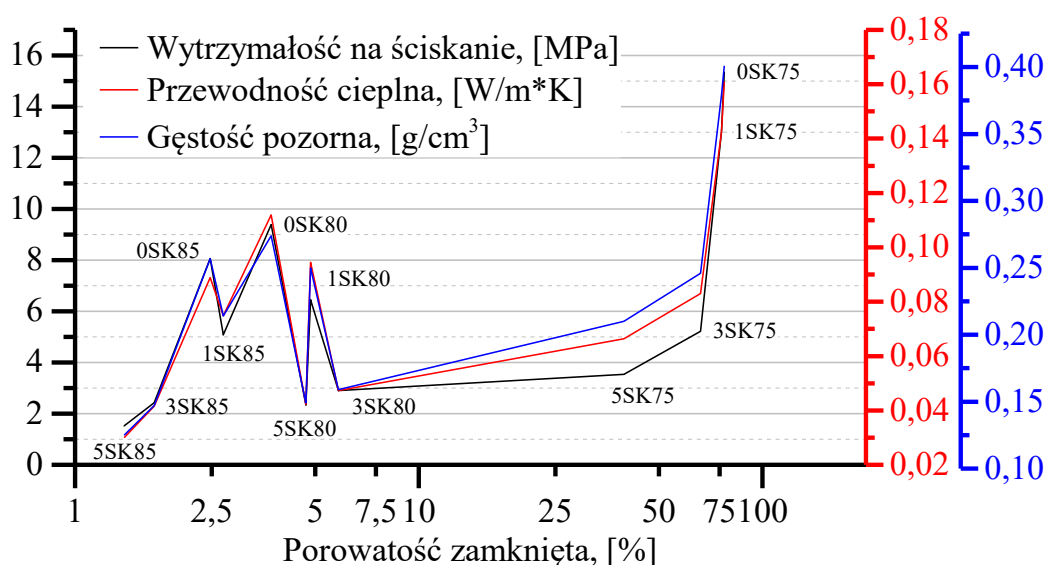
Na podstawie wykonanych badań wytrzymałości na ściskanie oraz dyfuzyjności cieplnej, przeliczonej na przewodność cieplną, ustalono relację między strukturą a własnościami wytworzonych materiałów. Stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem gęstości pozornej zmniejsza się wytrzymałość na ściskanie oraz zmniejszeniu ulega przewodność cieplna. Opisana zależność została przedstawiona na rysunku 81. Zauważono, że zgodnie z powyżej sformułowanym przypuszczeniem, seria próbek 5SK75 cechuje się większą wytrzymałością na ściskanie oraz większą wartością przewodności cieplnej w porównaniu do serii próbek 5SK85, pomimo zbliżonej ilości porów na mm³. Wynika z tego, że w rozpatrywanym przypadku większe znaczenie dla wytrzymałości mechanicznej ma gęstość materiału porowatego niż ilość porów w 1 mm³ objętości piany (zatem wielkość porów materiału), co wykazano na rysunku 82. Ponadto, na podstawie analizy struktury porowatej pod względem otwarto- i zamknięto-komórkowości nie można stwierdzić jednoznacznego wpływu charakteru porowatości na badane własności mechaniczne oraz cieplne (rys. 83), gdzie autor publikacji [332] wskazuje, że szkła spienione o porowatości zamkniętej powinny cechować się lepszą izolacyjnością w porównaniu do szkieł spienionych o porowatości otwartej.



Rys. 81. Wykres przedstawiający zależność między gęstością pozorną oraz wytrzymałością na ściskanie i przewodnością cieplną dla wytworzonych szkieł spienionych.



Rys. 82. Wykres przedstawiający zależność między wytrzymałością na ściskanie oraz ilością porów na 1 mm³ i gęstością pozorną dla wytworzonych szkieł spienionych.

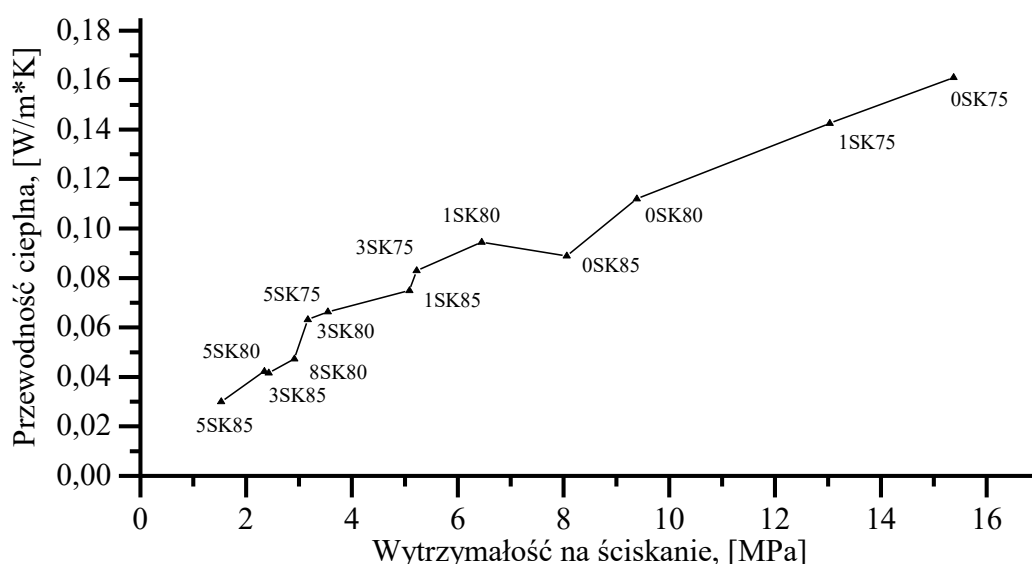


Rys. 83. Wykres przedstawiający zależność między porowatością zamkniętą oraz gęstością pozorną, wytrzymałością na ściskanie i przewodnością cieplną dla wytworzonych szkieł spienionych.

Na podstawie analizy wyników badań własności szkieł spienionych, takich jak wytrzymałość na ściskanie oraz przewodność cieplna, zauważono zależność, którą przedstawiono na rysunku 84. Stwierdzono, że wraz ze spadkiem wytrzymałości na ściskanie zmniejsza się przewodność cieplna szkieł spienionych. Dla najmniejszej odnotowanej wartości wytrzymałości na ściskanie, tj. 1,53 MPa, przewodność cieplna wyniosła 0,030 W/m*K. Własnościami tymi cechuje się próbka wytworzona z zestawów zawierającego 5% masy popiołu lotnego oraz obrabiana cieplnie w najwyższej temperaturze 850°C. Natomiast próbka, dla której odnotowano najwyższą wytrzymałość na ściskanie oraz najwyższą przewodność cieplną, została wytworzona z zestawu bez popiołu lotnego, którą obrabiano cieplnie w temperaturze 750°C, czyli w najniższej zastosowanej temperaturze, a ich wartości wyniosły odpowiednio 15,37 MPa oraz 0,161 W/m*K. Jednakże w publikacji [147] wytworzone w temperaturze 800°C próbki ze szkła sodowo-wapiennego (butelkowe) zmieszanego z liśćmi bananów – porofor (50-50), charakteryzowały się gęstością pozorną wynoszącą 0,31 g/cm³, a ich wytrzymałość na ściskanie oraz przewodność cieplna wyniosła odpowiednio 1,17 MPa oraz 0,07 W/m*K. Obrabiane cieplnie w temperaturze 900°C badane próbki, których wyniki przedstawiono w publikacji [153], wykonane ze szkła sodowo-wapiennego (butelkowe) zmieszanego z węglanem wapnia (97-3), charakteryzowały gęstością pozorną wynoszącą 0,25 g/cm³, wytrzymałością na ściskanie oraz przewodnością cieplną wynoszącą odpowiednio 0,15 MPa oraz 0,055 W/m*K. W publikacji [150] wykorzystano

odpady tekstylne oraz MnO_2 jako środki porotwórcze w celu spienienia szkła sodowo-wapiennego (butelkowe) w temperaturze $850^\circ C$, otrzymując materiały charakteryzujące się gęstością pozorną $0,21 \text{ g/cm}^3$, wytrzymałością na ściskanie $1,21 \text{ MPa}$ oraz przewodnością cieplną $0,087 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Natomiast w publikacji [196] wytworzone w temperaturze $800^\circ C$ próbki z szkła sodowo-wapiennego (flat) zmieszanego z popiołem lotnym, boraksem oraz węglanem wapnia – porofor (60-40-30-0,5), charakteryzowały się gęstością pozorną wynoszącą $0,46 \text{ g/cm}^3$, a ich wytrzymałość na ściskanie oraz przewodność cieplna wyniosła odpowiednio $5,2 \text{ MPa}$ oraz $0,36 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Zauważono, że w porównaniu do cytowanych i krótko scharakteryzowanych publikacji wytworzone w niniejszej pracy szkła spienione 1SK85; 5SK75; 0SK75, o zbliżonej wartości gęstości pozornej względem cytowanych, cechują się lepszą izolacyjnością cieplną, ponieważ wartość przewodności cieplnej, np. dla próbki 1SK85 wynosi $0,075 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, natomiast materiałów przedstawionych w publikacji [150] $0,087 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, gdzie ich gęstość pozorna jest porównywalna. Wytworzone szkła spienione, których wyniki badań zaprezentowano w publikacjach [153] oraz [147], cechują się lepszymi własnościami izolacji cieplnej, jednakże znacząco gorszą wytrzymałością na ściskanie, którą porównano dla próbek badanych bez powłoki. Względem wyników przedstawionych w publikacji [150] oraz [196] wytworzone szkła spienione także cechują się lepszą wytrzymałością na ściskanie.



Rys. 84. Wykres przedstawiający zależność między wytrzymałością na ściskanie oraz przewodnością cieplną, dla wytworzonych szkieł spienionych.

9. Wnioski

1. Na podstawie badań i analizy wyników wykazano zależność między ilością popiołu lotnego w zestawie komponentów a strukturą oraz własnościami mechanicznymi i cieplnymi wytworzonych szkieł spienionych, potwierdzając założoną tezę, że dodatek sfunkcjonalizowanych popiołów lotnych do pochodzących z recyklingu materiałowego odpadów szklanych pozwala kształtować strukturę i umożliwia optymalizację własności użytkowych porowatych pianek szklanych przez odpowiedni dobór parametrów i procesów przetwórczych.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że w ramach prowadzonego odzysku energetycznego biomasowych odpadów drewnopochodnych możliwym jest uzyskanie odpowiedniego popiołu lotnego jako środka porotwórczego. Zastosowanie popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 μm (PB – p45), ze względu na zbliżony rozkład wielkości cząstek z proszkiem szklanym, powoduje uzyskanie jednorodnej struktury porowatej szkieł spienionych, a dzięki zawartości związków lotnych (wyższych w porównaniu do innych frakcji popiołu), rozkładających się w pożądanym przedziale temperatury wpływa na intensywne pęcznienie szkieł.

2. Związki chemiczne obecne w popiele lotnym ulegające degradacji przed temperaturą spiekania cząstek szkła nie biorą udziału w procesie spieniania. Zwiększenie udziału masowego powyżej 8% popiołu lotnego w zestawach komponentów, niepoddanego modyfikacji, powoduje wzrost gęstości wytworzonych materiałów, natomiast dla modyfikowanego popiołu lotnego, poprzez usunięcie związków porotwórczych, wartość ta zwiększa się do zawartości 10% masy. Powodem tego najprawdopodobniej jest obecność fazy krystalicznej w popiele lotnym, której temperatura topnienia jest wyższa niż temperatura topnienia szkła, co wpływa na zanik struktury porowatej szkieł, gdyż brak możliwości stopienia się popiołu lotnego ze szkłem skutkuje przerywaniem lameli tworzących się porów lub całkowitym brakiem ich powstawania.
3. Możliwość kształtowania struktury wytworzonych porowatych pianek szklanych uzależniona jest głównie od popiołu lotnego, jako środka porotwórczego, co powoduje powstawanie głównie sferycznych porów w całej objętości, w każdej z badanych próbek i zbliżonych rozmiarami ścianek szkła (więźby szklanej) między poszczególnymi porami.
4. Gęstość pozorna i przyrost objętości szkieł spienionych jest uzależniony przede wszystkim od ilości środka porotwórczego oraz odpowiedniego doboru parametrów

obróbki cieplnej. Wyższa temperatura wygrzewania powoduje zmniejszenie gęstości pozornej oraz zwiększenie przyrostu objętości, a tym samym obniżenie lepkości obrabianego cieplnie zestawu komponentów, co wpływa na zmianę struktury porowatej pianek poprzez ekspansję porów, których wymiary ulegają zwiększeniu ze względu na stawianie mniejszych oporów płynięcia więźby szklanej, na którą wywierają nacisk powstające gazy procesowe, będące ubocznym produktem rozkładu cieplnego poroforów. Odpowiedni dobór temperatury wygrzewania powoduje otrzymanie szkieł spienionych cechujących się porowatością zamkniętą lub otwartą, gdzie porowatość zamkniętą uzyskano dla szkieł spienionych wytworzonych przy najmniejszej wartości lepkości.

5. Własności szkieł spienionych, takie jak: wytrzymałość mechaniczna, dyfuzyjność cieplna przewodność cieplna są uzależnione od gęstości pozornej oraz od struktury porowatej. Ustalono że największy wpływ na badane własności ma gęstości pozorna. Wraz z obniżeniem gęstości pozornej zmniejszeniu ulega wytrzymałość na ściskanie, dyfuzyjność cieplna oraz przewodność cieplna. Wytworzone materiały cechują się wytrzymałością na ściskanie w przedziale od 1,53 do 15,37 MPa, dyfuzyjnością cieplną od $2,93E-07$ do $4,97E-07$ oraz przewodnością cieplną w przedziale od 0,030 do 0,161 W/m*K.

10. Bibliografia

- [1] Jakubelskas U., Skvarciany V., *An Evaluation of Circular Economy Development in the Baltic States*, *Folia Oeconomica Stetinensia*, nr (2), t. 22, 2022, s. 193–208.
- [2] Zhang C., Hu M., Di Maio F., Sprecher B., Yang X., Tukker A., *An overview of the waste hierarchy framework for analyzing the circularity in construction and demolition waste management in Europe*, *Science of the Total Environment*, t. 803, 2022.
- [3] Eurostat, *Circular economy – Overview*. [Online] <https://ec.europa.eu/eurostat/web/circular-economy/overview>.
- [4] Kwiatkowska T., *The sadness of the woods is bright: Deforestation and Conservation in the middle ages*, *Medievalia*, t. 39, 2007, s. 40–47.
- [5] Potting J., Hekkert M., Worrell E., Hanemaaijer A., *Circular economy: Measuring innovation in the product chain*, 2017.
- [6] Wijkman A., Skanberg K., *Korzyści społeczne z gospodarki o obiegu zamkniętym, Korzyści społeczne z gospodarki o obiegu zamkniętym*, 2016.
- [7] Hassan M. I. ul, Taimur S., Yasin T., *Upcycling of polypropylene waste by surface modification using radiation-induced grafting*, *Applied Surface Science*, t. 422, 2017.
- [8] Adamczyk J., *Założenia gospodarki okrężnej w zakresie produkcji*, *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji*, nr (2), t. 14, 2016.
- [9] Szlezyngier W., Brzozowski Z., *Tworzywa sztuczne, środki pomocnicze i specjalne zastosowanie polimerów*, *FOSZE*, Reszów, 2012.
- [10] Waclawek S., Fijalkowski M., Bardos P., Kočí J., Scholz S., Hirsch P., Domann G., Cerník M., *How Can Hybrid Materials Enable a Circular Economy?*, *Ecological Chemistry and Engineering S*, nr (4), t. 29, 2022, s. 447–462.
- [11] Rejeb A., Appolloni A., Rejeb K., Treiblmaier H., Iranmanesh M., Keogh J. G., *The role of blockchain technology in the transition toward the circular economy: Findings from a systematic literature review*, *Resources, Conservation and Recycling Advances*, t. 17, 2023.
- [12] Superti V., Houmani C., Binder C. R., *A systemic framework to categorize Circular Economy interventions: An application to the construction and demolition sector*, *Resources, Conservation and Recycling*, t. 173, 2021.
- [13] GUS, *Powierzchnia i ludność w przekroju terytorialnym w 2022 roku*. [Online] <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/ludnosc/ludnosc/powierzchnia-i-ludnosc-w-przekroju-terytorialnym-w-2022-roku,7,19.html> [Udostępniono: 18-kwi-2023].
- [14] Perzanowski M., *Holandia – lider we wdrażaniu gospodarki o obiegu zamkniętym*, *Logistyka odzysku*, nr (4), t. 21, 2016.
- [15] Goleń M., *Polish municipal waste in the context of plans to transform the european union*, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach*, nr (310), 2017.
- [16] Devilee J. L. A., *Decision making about waste facilities. an analysis of reactions of local residents in a risk society.*, *Universiteit van Amsterdam*, 2002.
- [17] Ragn-Sells, *The world needs an updated waste hierarchy*, 2018. [Online] <https://www.ragnsells.com/what-we-do/inspired/the-world-needs-an-updated-waste-hierarchy/> [Udostępniono: 16-sty-2023].
- [18] Lazarevic D., Valve H., *Narrating expectations for the circular economy: Towards a common and contested European transition*, *Energy Research and Social Science*, *Energy Research and Social Science*, t. 31, 2017.
- [19] KOM, *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy*, 2008. [Online]

- <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=celex%3A32008L0098>
[Udostępniono: 16-sty-2023].
- [20] SEJM, *Dz. U. 2013 poz. 21. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach*, Polska.
- [21] Radziszewska-Wolińska J. M., *Materiały niemetalowe w pojazdach szynowych – zastosowanie i recykling*, Problemy Kolejnictwa - Railway Reports, t. 181, 2018, s. 49–53.
- [22] Jędrzak A., Boer E. den, Kamińska-Borak J., Szpadt R., Krzyśków A., Wielgosiński G., *Gospodarka odpadami komunalnymi w Polsce. Analiza możliwości i barier zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych, pochodzących z selektywnego zbierania odpadów komunalnych, a kwestie GOZ*, Warszawa, 2021.
- [23] Doliński A., Wojciechowski A., Pietrzak K., Dolińska K., Wołosiak M., *Recykling i odzysk materiałów z PWZE w ramach GZO*, Bezpieczeństwo i ekologia Adam, t. 6, 2017, s. 152–158.
- [24] Trzebiatowska P. J., *Recykling Chemiczny Tworzyw Sztucznych*, Wiadomości Chemiczne, nr (3–4), t. 76, 2022, s. 159–181.
- [25] Strąg D., Mięsikowska M., Piasecka M., *Paliwa alternatywne z odpadów z PWZE*, Bezpieczeństwo i ekologia, t. 6, 2017, s. 434–437.
- [26] Migdał A. R., *Odzysk energetyczny materiałów odpadowych*, Chemik, nr (12), 2004.
- [27] Jakóbiec J., Żmuda W., Budzyń S., Wysopal G., *Recykling energetyczny zużytych opon, Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe*, t. 10, 2011, s. 205–2011.
- [28] Berlin D., Feldmann A., Nuur C., *The relatedness of open- and closed-loop supply chains in the context of the circular economy; Framing a continuum*, Cleaner Logistics and Supply Chain, t. 4, 2022, s. 100048.
- [29] Sandin G., Peters G. M., *Environmental impact of textile reuse and recycling – A review*, Journal of Cleaner Production, t. 184, 2018, s. 353–365.
- [30] Haupt M., Vadenbo C., Hellweg S., *Do We Have the Right Performance Indicators for the Circular Economy?: Insight into the Swiss Waste Management System*, Journal of Industrial Ecology, nr (3), t. 21, 2017, s. 615–627.
- [31] Figge F., Thorpe A. S., Gutberlet M., *Definitions of the circular economy: Circularity matters*, Ecological Economics, t. 208, 2023, s. 107823.
- [32] RK, *Ilu ludzi będzie na Ziemi w roku 2100?*, 2021. [Online] <https://przystaneknauka.us.edu.pl/artykul/ilu-ludzi-bedzie-na-ziemi-w-roku-2100>.
- [33] Lewandowska A., Rogatka K., Lopata E., *Social Awareness of the Circular Economy as an Integral Part of Sustainable Development. Observations from Poland*, Civil and Environmental Engineering Reports, nr (2), t. 32, 2022, s. 132–153.
- [34] Bendix B., *Hans Carl Von Carlowitz Sylvicultura Oeconomica*, Stud. Mater. Ośr. Kult. Leśn, t. 13, 2014, s. 29–40.
- [35] ONZ, *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future*, 1987.
- [36] Boulding K. E., *The Economics of the Coming Spaceship Earth*, 1966, s. 3–14.
- [37] Hryb W., Ceglarz K., *Odpady komunalne w aspekcie gospodarki o obiegu zamkniętym*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2021.
- [38] Urbinati A., Chiaroni D., Chiesa V., *Towards a new taxonomy of circular economy business models*, Journal of Cleaner Production, Journal of Cleaner Production, t. 168, 2017.
- [39] KOM, *Gospodarka o obiegu zamkniętym: definicja, znaczenie i korzyści (wideo)*, 2015. [Online] <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/economy/20151201STO05603/gospodarka-o-obiegu-zamknietym-definicja-znaczenie-i-korzysci-wideo> [Udostępniono: 15-

- sty-2023].
- [40] KOM, *Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Plan działania na rzecz zasobooszczędnej europy.*, 2011.
- [41] KOM, *Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program „zero odpadów” dla Europy.*, 2014.
- [42] KOM, *Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym*, 614, 2015. [Online] [https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/COM\(2015\)614_0/de00000000332202?rendition=false](https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/COM(2015)614_0/de00000000332202?rendition=false) [Udostępniono: 15-sty-2023].
- [43] KOM, *Zamknięcie obiegu: Komisja przyjęła ambitny pakiet dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, którego celem jest pobudzanie konkurencyjności, tworzenie miejsc pracy i wspieranie trwałego wzrostu gospodarczego*, 2015. [Online] http://europa.eu/rapid/press-release_IP-15-6203_pl.html.
- [44] KOM, *First circular economy action plan*, 2019. [Online] https://environment.ec.europa.eu/topics/circular-economy/first-circular-economy-action-plan_en#documents.
- [45] KOM, *Sprawozdanie komisji dla parlamentu europejskiego, rady, europejskiego komitetu ekonomiczno-społecznego i komitetu regionów z wdrażania planu działania dotyczącego gospodarki o obiegu zamkniętym*, 2019. [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52019DC0190&from=EN>.
- [46] KOM, *Implementation of the first Circular Economy Action Plan*. [Online] https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/first_circular_economy_action_plan.html.
- [47] KOM, *Europejski Zielony Ład: jak do 2050 r. uczynić z Europy pierwszy neutralny dla klimatu kontynent, stymulując gospodarkę, poprawiając stan zdrowia i jakość życia obywateli, dbając o przyrodę i nie pozostawiając w tyle żadnej osoby ani żadnego regionu*, 2019. [Online] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pl/ip_19_6691.
- [48] KOM, *Europejski Zielony Ład*, 2019. [Online] https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl.
- [49] KOM, *Zmiana sposobu produkcji i konsumpcji: nowy plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym przedstawia sposób na osiągnięcie neutralnej dla klimatu i konkurencyjnej gospodarki, w której konsumenci mają mocną pozycję*, 2020. [Online] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pl/ip_20_420.
- [50] KOM, *Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Nowy plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym na rzecz czystszej i bardziej konkurencyjnej Europy*, 98, 2020. [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?qid=1583933814386&uri=COM:2020:98:FIN>.
- [51] KOM, *Industry 5.0*. [Online] https://research-and-innovation.ec.europa.eu/research-area/industrial-research-and-innovation/industry-50_en.
- [52] Schöggel J. P., Rusch M., Stumpf L., Baumgartner R. J., *Implementation of digital technologies for a circular economy and sustainability management in the manufacturing sector*, *Sustainable Production and Consumption*, t. 35, 2023, s. 401–420.
- [53] European Union, *NetZeroCities*, *Towards climate neutral European Cities by 2030*. [Online] <https://netzerocities.eu/>.
- [54] Narayan R., Tidström A., *Tokenizing cooperation in a blockchain for a transition to*

- circular economy*, Journal of Cleaner Production, t. 263, 2020, s. 121437.
- [55] Ewa Ćwik, *Ekologiczne Parki Przemysłowe*, Zielone Brygady. Pismo ekologów, nr (marzec-kwiecień), t. 193.194, 2004.
- [56] Kulakovskaya A., Knoeri · C, Radke · F, Blum · N U, *Measuring the Economic Impacts of a Circular Economy: an Evaluation of Indicators*, Circular Economy and Sustainability 2022, 2022, s. 1–36.
- [57] Pichlak M., Kruczek M., *Gospodarka o obiegu zamkniętym – stan obecny i perspektywy*, Ekonomia XXI Wieku, nr (15), t. 3, 2017, s. 22–31.
- [58] Janik A., Ryszko A., *Circular economy in companies: an analysis of selected indicators from a managerial perspective*, Multidisciplinary Aspects of Production Engineering, nr (1), t. 2, 2019, s. 523–535.
- [59] Kristensen H. S., Mosgaard M. A., *A review of micro level indicators for a circular economy – moving away from the three dimensions of sustainability?*, Journal of Cleaner Production, t. 243, 2020, s. 118531.
- [60] World Economic Forum, *Welcome To 2030: I Own Nothing, Have No Privacy And Life Has Never Been Better*. [Online] <https://www.forbes.com/sites/worldeconomicforum/2016/11/10/shopping-i-cant-really-remember-what-that-is-or-how-differently-well-live-in-2030/> [Udostępniono: 17-sty-2023].
- [61] World Economic Forum, *Here’s how a circular economy could change the world by 2030*. [Online] <https://www.weforum.org/agenda/2019/10/heres-how-a-circular-economy-could-change-the-world-by-2030> [Udostępniono: 17-sty-2023].
- [62] World Economic Forum, *What if we get things right? Visions for 2030*. [Online] <https://www.weforum.org/agenda/2019/10/future-predictions-what-if-get-things-right-visions-for-2030/> [Udostępniono: 17-sty-2023].
- [63] World Economic Forum, *Centre for the New Economy and Society*. [Online] <https://www.weforum.org/centres/centre-for-the-new-economy-and-society> [Udostępniono: 17-sty-2023].
- [64] World Economic Forum, *Unlocking the Social Economy: Towards an inclusive and resilient society*, 2022.
- [65] Roos D., *Electric Vehicles Have Been Around Since the 19th Century: Timeline*. [Online] <https://www.history.com/news/electric-vehicles-automobiles-timeline> [Udostępniono: 26-maj-2024].
- [66] Eurostat, *Energy consumption in households*. [Online] https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_consumption_in_households [Udostępniono: 26-maj-2024].
- [67] Ramakrishna S., Jose R., *Principles of materials circular economy*, Matter, nr (12), t. 5, 2022, s. 4097–4099.
- [68] Babbitt C. W., Althaf S., Cruz Rios F., Bilec M. M., Graedel T. E., *The role of design in circular economy solutions for critical materials*, One Earth, nr (3), t. 4, 2021, s. 353–362.
- [69] Kurdowski W., *Podstawy chemiczne mineralnych materiałów budowlanych i ich właściwości*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2018.
- [70] Brylska E., Murzyn P., Stolecki J., *Ceramiczne materiały budowlane. Metody badań surowców i wyrobów*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2014.
- [71] Udugama Rakhitha, *Effect of cation symmetry on probe rotational diffusion in ionic liquids studied by fluorescence recovery after photobleaching*, Texas Tech University, 2013.

- [72] Pampuch R., *Współczesne materiały ceramiczne*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2005.
- [73] Cieczińska M., Dorosz D., *Technologia szkła. Właściwości fizykochemiczne*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków, 2002.
- [74] Ziemia B., *Technologia szkła*, Arkady, Warszawa, 1987.
- [75] Jastrzębska A., Kostecki M., Olszyna A., Woźniak J., *Tworzywa ceramiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2020.
- [76] Klindt L., Klein W., *Szkło jako materiał budowlany*, Arkady, Warszawa, 1982.
- [77] Pampuch R., *Materiały ceramiczne. Zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1988.
- [78] Dobrzański L. A., *Podstawy Nauki o Materiałach i Metaloznawstwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [79] Büchner C., Lichtenstein L., Heyde M., Freund H.-J., *The Atomic Structure of Two-Dimensional Silica*, w *Noncontact Atomic Force Microscopy*, Morita, S., Giessibl, F. J., Meyer, E., Wiesendanger, R., Red. Springer, 2015, s. 327–353.
- [80] Stanworth J. E., *Oxide Glass Formation from the Melt*, Journal of The American Ceramic Society-, nr (1), t. 54, 1971, s. 61–63.
- [81] Kaczorowski M., Krzyńska A., *Konstrukcyjne materiały metalowe, ceramiczne i kompozytowe, wyd. 2 popr.*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2017.
- [82] Dobrzański L., *Niemetalowe materiały inżynierskie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2008.
- [83] Mohajerani A., Vajna J., Cheung T. H. H., Kurmus H., Arulrajah A., Horpibulsuk S., *Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review*, Construction and Building Materials, t. 156, 2017, s. 443–467.
- [84] Ojovan M. I., Tournier R. F., *On structural rearrangements near the glass transition temperature in amorphous silica*, Materials, nr (18), t. 14, 2021, s. 1–16.
- [85] Małolepszy J., *Podstawy technologii materiałów budowlanych i metody badań*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2013.
- [86] Bristogianni T., Oikonomopoulou F., de Lima C. J., Veer F. A., Nijssse R., *Cast glass components out of recycled glass: Potential and limitations of upgrading waste to load-bearing structures*, Challenging Glass 6: Conference on Architectural and Structural Applications of Glass, CGC 2018 - Proceedings, 2018, s. 151–174.
- [87] *Szkło w budownictwie. Podstawowe wyroby ze szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego. Część 1: Definicje oraz ogólne właściwości fizyczne i mechaniczne.*, PN-EN 572-1:2012.
- [88] *Szkło w budownictwie. Podstawowe wyroby ze szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego. Część 1: Definicje oraz ogólne właściwości fizyczne i mechaniczne.*, PN-EN 572-1:2012+A1:2016.
- [89] Paradisi A., Biscaras J., Shukla A., *Space charge induced electrostatic doping of two-dimensional materials: Graphene as a case study*, Applied Physics Letters, nr (14), t. 107, 2015.
- [90] Macrelli G., *Chemical Strengthening of Glass*, Istanbul, 2017.
- [91] *Szkło. Lepkość i stałe punkty wiskozymetryczne. Część 1: Zasady oznaczania lepkości i stałych punktów wiskozymetrycznych.*, PN-ISO 7884-1:2002.
- [92] Holloway D. G., *The Physical Properties of Glass*, Wykeham Publications, London, 1973.
- [93] Bingham P. A., *The effects of 1 wt % P2O5 addition on the properties of container glass*, Glass Technology, nr (6), t. 45, 2004, s. 255–258.
- [94] Skerratt-Love K. L., George J. L., Bell A. M. T., Sweeney F., Cutforth D., Lonergan C.

- E., Dixon D. R., Kruger A. A., Bingham P. A., *The effects of phosphorus pentoxide additions on the thermal, rheological, and structural properties of sodium borosilicate glass*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 600, 2023.
- [95] Dyer T. D., *Glass Recycling*, Elsevier Inc., 2014.
- [96] Kondej D., *Narażenie na metale i ich związki w procesach produkcji szkła*, *Bezpieczeństwo pracy*, t. 7–8, 2006, s. 7–9.
- [97] kierunekchemia.pl, *SZKŁO - historia szklanych paciorków*. [Online] <https://www.kierunekchemia.pl/artukul,8044,szklo.html> [Udostępniono: 21-cze-2022].
- [98] Musgraves J. D., Hu J., Calvez L., *Handbook of Glass*, Springer, Cham, 2019.
- [99] *Szkło typu float. Charakterystyka*, Plastixal. [Online] <https://plastixal.pl/blog/szklo-typu-float-charakterystyka/>.
- [100] *Rodzaje szkła*, Świat szkła. [Online] <https://www.swiatszkl.com.pl/151,rodzaje-szkl.html>.
- [101] Kowalski D., *Materiały szklane w lekkiej obudowie. Cz. 1*, *Builder*, nr (1), 2017, s. 62–65.
- [102] *Glass Manufacturing Global Market Report 2023*. [Online] <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/glass-manufacturing-global-market-report> [Udostępniono: 26-sty-2023].
- [103] Uzdowski M., *Niektóre Aspekty Recyklingu Szkła Z Pojazdów*, *Autobusy*. Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe., 2011, s. 442–445.
- [104] Dhir R. K., Brito J. de, Ghataora G. S., Lye C. Q., *Production and Properties of Glass Cullet*, 2018.
- [105] Lysenko-Ryba K., *Logistyka zwrotna jako źródło korzyści konkurencyjnych*, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach*, t. 249, 2015, s. 193–203.
- [106] O. S., P. C., *Bariery logistyki zwrotnej w przedsiębiorstwie produkcyjnym – case study*, *Gospodarka Materiałowa i Logistyka*, t. 7, 2017, s. 25–31.
- [107] Bantacut T., Kusumawati A., *Feasibility of Reusable Glass Bottles in Bottled Water Small Industry (Case Study: Academic Enterprise Unit of Bogor Agricultural University)*, *Journal of Economics and Sustainable Development*, nr (2), t. 10, 2019, s. 23–35.
- [108] *Czy opakowania zwrotne są bezpieczne?* [Online] <https://kaucyjny.pl/bezpieczenstwoopakowananzwrotnych/> [Udostępniono: 25-sty-2023].
- [109] Beneth C. Chukwudi M. B. O., *Glass Recycling: Achieving a Compromise between Economics of Production and Environmental Benefit*, *International Journal of Research and Review*, nr (6), t. 6, 2019, s. 391–396.
- [110] Kuśnierz A., *Recykling Szkła*, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, nr (6), 2010, s. 23–33.
- [111] *Słownik przemysłowy #30: Stłuczka szklana*. [Online] <https://fabrykiw Polsce.pl/sownik-przemyslowy-30-stluczka-szklana/> [Udostępniono: 26-sty-2023].
- [112] KOM, *ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (UE) NR 1179/2012 z dnia 10 grudnia 2012 r. ustanawiające kryteria określające, kiedy stłuczka szklana przestaje być odpadem na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE*, .
- [113] Clean Washington Center, *Cullet Specifications for Container Manufacturing*, 1997, s. 2.
- [114] Devlin K., *FLAT GLASS RECYCLING*, *Glass Magazine*, 2022. [Online] <https://www.glassmagazine.com/article/flat-glass-recycling> [Udostępniono: 26-sty-2023].
- [115] Hestin M., Veron S. de, Burgos S., *Economic study on recycling of building glass in Europe*, 2016.

- [135] Sun Y., Li Q. M., *Dynamic compressive behaviour of cellular materials: A review of phenomenon, mechanism and modelling*, International Journal of Impact Engineering, t. 112, 2018, s. 74–115.
- [136] Zdravkov B. D., Čermák J. J., Šefara M., Janků J., *Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective*, Central European Journal of Chemistry, nr (2), t. 5, 2007, s. 385–395.
- [137] Hsieh M. T., Endo B., Zhang Y., Bauer J., Valdevit L., *The mechanical response of cellular materials with spinodal topologies*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, t. 125, 2019, s. 401–419.
- [138] Vakifahmetoglu C., Menapace I., Hirsch A., Biasetto L., Hauser R., Riedel R., Colombo P., *Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor*, Ceramics International, t. 35, 2009, s. 3281–3290.
- [139] Bienvenu Y., *Application and future of solid foams*, Comptes Rendus Physique, nr (8–9), t. 15, 2014, s. 719–730.
- [140] *Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie. Wyroby ze szkła piankowego (CG) produkowane fabrycznie. Specyfikacja.*, PN-EN 13167+A1.
- [141] Llaudis A. S., Tari M. J. O., Ten F. J. G., Bernardo E., Colombo P., *Foaming of flat glass cullet using Si₃N₄ and MnO₂ powders*, Ceramics International, nr (5), t. 35, 2009, s. 1953–1959.
- [142] Attila Y., Güden M., Taşdemirci A., *Foam glass processing using a polishing glass powder residue*, Ceramics International, nr (5), t. 39, 2013, s. 5869–5877.
- [143] Hesky D., Aneziris C. G., Groß U., Horn A., *Water and waterglass mixtures for foam glass production*, Ceramics International, nr (10), t. 41, 2015, s. 12604–12613.
- [144] Samoilenko V. V., Uglova T. K., *Kinetics of foam glass formation with different heating rates*, Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika), nr (7–8), t. 73, 2016, s. 237–239.
- [145] Ewais E. M. M., Attia M. A. A., El-Amir A. A. M., Elshenway A. M. H., Fend T., *Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN*, Journal of Alloys and Compounds, t. 747, 2018, s. 408–415.
- [146] Abdollahi S., Yekta B. E., *Prediction of foaming temperature of glass in the presence of various oxidizers via thermodynamics route*, Ceramics International, nr (16), t. 46, 2020, s. 25626–25632.
- [147] Arcaro S., De Oliveira Maia B. G., Souza M. T., Cesconeto F. R., Granados L., De Oliveira A. P. N., *Thermal insulating foams produced from glass waste and banana leaves*, Materials Research, nr (5), t. 19, 2016, s. 1064–1069.
- [148] Teixeira L. B., Fernandes V. K., Maia B. G. O., Arcaro S., de Oliveira A. P. N., *Vitrocrystalline foams produced from glass and oyster shell wastes*, Ceramics International, nr (9), t. 43, 2017, s. 6730–6737.
- [149] Goltsman B. M., Yatsenko E. A., *Role of Carbon Phase in the Formation of Foam Glass Porous Structure*, Materials, nr (22), t. 15, 2022.
- [150] Cozzarini L., De Lorenzi L., Barago N., Sbaizero O., Bevilacqua P., *Expanded Glass for Thermal and Acoustic Insulation from Recycled Post-Consumer Glass and Textile Industry Process Waste*, Materials, nr (4), t. 16, 2023.
- [151] Lubas G., Zawada A., Przerada I., Iwaszko J., *Stopień rozdrobnienia surowca spieniającego a porowatość szkła piankowego*, Szkło i Ceramika, nr (5), 2017, s. 19–22.
- [152] Zawada A., Przerada I., Lubas M., Iwaszko J., *Izolacyjne materiały spieniane na bazie surowców wtórnych*, Materiały Ceramiczne, nr (2), t. 69, 2017, s. 132–137.
- [153] Souza M. T., Maia B. G. O., Teixeira L. B., de Oliveira K. G., Teixeira A. H. B., Novaes

- de Oliveira A. P., *Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes*, Process Safety and Environmental Protection, t. 111, 2017, s. 60–64.
- [154] Sooksaen P., Sudyod N., Thongtha N., Simsomboonphol R., *Fabrication of lightweight foam glasses for thermal insulation applications*, Materials Today: Proceedings, t. 17, 2019, s. 1823–1830.
- [155] Saparuddin D. I., Noor Hisham N. A., Aziz S. A., Matori K. A., Honda S., Iwamoto Y., Mohd Zaid M. H., *Effect of sintering temperature on the crystal growth, microstructure and mechanical strength of foam glass-ceramic from waste materials*, Journal of Materials Research and Technology, nr (3), t. 9, 2020, s. 5640–5647.
- [156] Owoeye S. S., Matthew G. O., Oviemhanda F. O., Tunmilayo S. O., *Preparation and characterization of foam glass from waste container glasses and water glass for application in thermal insulations*, Ceramics International, nr (8), t. 46, 2020, s. 11770–11775.
- [157] Smiljanić S., Hribar U., Spreitzer M., König J., *Influence of additives on the crystallization and thermal conductivity of container glass cullet for foamed glass preparation*, Ceramics International, nr (23), t. 47, 2021, s. 32867–32873.
- [158] Stochero N. P., de Souza Chami J. O. R., Souza M. T., de Moraes E. G., de Oliveira A. P. N., *Green Glass Foams from Wastes Designed for Thermal Insulation*, Waste and Biomass Valorization, nr (3), t. 12, 2021, s. 1609–1620.
- [159] Bernardo E., Albertini F., *Glass foams from dismantled cathode ray tubes*, Ceramics International, nr (6), t. 32, 2006, s. 603–608.
- [160] Méar F., Yot P., Viennois R., Ribes M., *Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass*, Ceramics International, nr (4), t. 33, 2007, s. 543–550.
- [161] Østergaard M. B., Petersen R. R., König J., Yue Y., *Effect of alkali phosphate content on foaming of CRT panel glass using Mn₃O₄ and carbon as foaming agents*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 482, 2018, s. 217–222.
- [162] Østergaard M. B., Zhang M., Shen X., Petersen R. R., König J., Lee P. D., Yue Y., Cai B., *High-speed synchrotron X-ray imaging of glass foaming and thermal conductivity simulation*, Acta Materialia, t. 189, 2020, s. 85–92.
- [163] Hribar U., Spreitzer M., König J., *Applicability of water glass for the transfer of the glass-foaming process from controlled to air atmosphere*, Journal of Cleaner Production, t. 282, 2021.
- [164] Méar F. O., Podor R., Lautru J., Genty S., Lebullenger R., *Effect of the process atmosphere on glass foam synthesis: A high-temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM) study*, Ceramics International, nr (18), t. 47, 2021, s. 26042–26049.
- [165] Petersen R. R., König J., Iversen N., Østergaard M. B., Yue Y., *The foaming mechanism of glass foams prepared from the mixture of Mn₃O₄, carbon and CRT panel glass*, Ceramics International, nr (2), t. 47, 2021, s. 2839–2847.
- [166] Fernandes H. R., Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Pascual M. J., Ferreira J. M. F., *The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams*, Ceramics International, nr (8), t. 39, 2013, s. 9071–9078.
- [167] Fernandes H. R., Ferreira D. D., Andreola F., Lancellotti I., Barbieri L., Ferreira J. M. F., *Environmental friendly management of CRT glass by foaming with waste egg shells, calcite or dolomite*, Ceramics International, t. 40, 2014, s. 13371–13379.
- [168] König J., Petersen R. R., Yue Y., *Influence of the glass-calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass*, Journal of the European Ceramic Society, nr (6), t. 34, 2014, s. 1591–1598.

- [169] Petersen R. R., König J., Smedskjaer M. M., Yue Y., *Effect of Na₂CO₃ as foaming agent on dynamics and structure of foam glass melts*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 400, 2014, s. 1–5.
- [170] Petersen R. R., König J., Yue Y., *The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with MnO₂*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 425, 2015, s. 74–82.
- [171] König J., Petersen R. R., Yue Y., *Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 447, 2016, s. 190–197.
- [172] Østergaard M. B., Petersen R. R., König J., Johra H., Yue Y., *Influence of foaming agents on solid thermal conductivity of foam glasses prepared from CRT panel glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 465, 2017, s. 59–64.
- [173] König J., Petersen R. R., Yue Y., Suvorov D., *Gas-releasing reactions in foam-glass formation using carbon and Mn_xO_y as the foaming agents*, Ceramics International, nr (5), t. 43, 2017, s. 4638–4646.
- [174] Assefi M., Maroufi S., Mansuri I., Sahajwalla V., *High strength glass foams recycled from LCD waste screens for insulation application*, Journal of Cleaner Production, t. 280, 2021.
- [175] Ayadi A., Benhaoua F., Le Gendre L., Benzerga R., Stiti N., *Gravimetric and differential thermal analysis of cullet-based glass foams*, Key Engineering Materials, t. 617, 2014, s. 113–116.
- [176] Mugoni C., Montorsi M., Siligardi C., Andreola F., Lancellotti I., Bernardo E., Barbieri L., *Design of glass foams with low environmental impact*, Ceramics International, nr (3), t. 41, 2015, s. 3400–3408.
- [177] Lee C. T., *Production of alumino-borosilicate foamed glass body from waste LCD glass*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, nr (6), t. 19, 2013, s. 1916–1925.
- [178] Hasheminia S., Nemati A., Eftekhari Yekta B., Alizadeh P., *Preparation and characterisation of diopside-based glass-ceramic foams*, Ceramics International, nr (3), t. 38, 2012, s. 2005–2010.
- [179] Sasmal N., Garai M., Karmakar B., *Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics*, Materials Characterization, t. 103, 2015, s. 90–100.
- [180] Skupien D., Gaskell D. R., *The surface tensions and foaming behavior of melts in the system CaO-FeO-SiO₂*, Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, nr (5), t. 31, 2000, s. 921–925.
- [181] Baidzhanov D. O., Nuguzhinov Z. S., Fedorchenko V. I., Kropachev P. A., Rakhimov A. M., Divak L. A., *Thermal insulation material based on local technogenic raw material*, Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika), nr (11–12), t. 73, 2017, s. 427–430.
- [182] Kim E., Kim K., Song O., *Properties of foamed glass upon addition of nanocarbon and sintering temperatures*, Journal of Asian Ceramic Societies, nr (1), t. 8, 2020, s. 123–129.
- [183] Abbasi S., Mirkazemi S. M., Ziaee A., Saeedi Heydari M., *The effects of Fe₂O₃ and Co₃O₄ on microstructure and properties of foam glass from soda lime waste glasses*, Glass Physics and Chemistry, nr (2), t. 40, 2014, s. 173–179.
- [184] Karandashova N. S., Goltsman B. M., Yatsenko E. A., *Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass*, w IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, t. 262.
- [185] Chen N., Zhang S., Pan X., Zhou S., Zhao M., *Foaming mechanism and optimal process conditions of foamed glass based on thermal analysis*, Journal of Porous Materials, nr (2), t. 27, 2020, s. 621–626.

- [186] Osfour M., Simon A., *Study on the thermal conductivity and density of foam glass*, Pollack Periodica, nr (1), t. 18, 2022, s. 126–131.
- [187] Mear F., Yot P., Cambon M., Caplain R., Ribes M., *Characterisation of porous glasses prepared from Cathode Ray Tube (CRT)*, Powder Technology, nr (1), t. 162, 2006, s. 59–63.
- [188] Bernardo E., Scarinci G., Bertuzzi P., Ercole P., Ramon L., *Recycling of waste glasses into partially crystallized glass foams*, Journal of Porous Materials, nr (3), t. 17, 2010, s. 359–365.
- [189] Vancea C., Lazău I., *Glass foam from window panes and bottle glass wastes*, Central European Journal of Chemistry, nr (7), t. 12, 2014, s. 804–811.
- [190] Petersen R. R., König J., Yue Y., *The viscosity window of the silicate glass foam production*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 456, 2017, s. 49–54.
- [191] König J., Petersen R. R., Iversen N., Yue Y., *Suppressing the effect of cullet composition on the formation and properties of foamed glass*, Ceramics International, nr (10), t. 44, 2018, s. 11143–11150.
- [192] Wu J. P., Boccaccini A. R., Lee P. D., Kershaw M. J., Rawlings R. D., *Glass ceramic foams from coal ash and waste glass: Production and characterisation*, Advances in Applied Ceramics, nr (1), t. 105, 2006, s. 32–39.
- [193] Fernandes H. R., Tulyaganov D. U., Ferreira J. M. F., *Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents*, Ceramics International, nr (1), t. 35, 2007, s. 229–235.
- [194] Fernandes H. R., Tulyaganov D. U., Ferreira J. M. F., *Production and characterisation of glass ceramic foams from recycled raw materials*, Advances in Applied Ceramics, nr (1), t. 108, 2009, s. 9–13.
- [195] Bai J., Yang X., Xu S., Jing W., Yang J., *Preparation of foam glass from waste glass and fly ash*, Materials Letters, t. 136, 2014, s. 52–54.
- [196] Zhu M., Ji R., Li Z., Wang H., Liu L. L., Zhang Z., *Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass*, Construction and Building Materials, t. 112, 2016, s. 398–405.
- [197] Li J., Zhuang X., Monfort E., Querol X., Llaudis A. S., Font O., Moreno N., Ten F. J. G., Izquierdo M., *Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: Implications of physical, mechanical properties and environmental features*, Construction and Building Materials, t. 175, 2018, s. 64–76.
- [198] Wang H., Chen Z., Ji R., Liu L., Wang X., *Integrated utilization of high alumina fly ash for synthesis of foam glass ceramic*, Ceramics International, nr (12), t. 44, 2018, s. 13681–13688.
- [199] Fernandes H. R., Gaddam A., Tulyaganov D. U., Ferreira J. M. F., *Design and synthesis of foam glasses from recycled materials*, International Journal of Applied Ceramic Technology, nr (1), t. 17, 2019, s. 64–74.
- [200] Yio M. H. N., Xiao Y., Ji R., Russell M., Cheeseman C., *Production of foamed glass-ceramics using furnace bottom ash and glass*, Ceramics International, t. 47, 2021, s. 8697–8706.
- [201] Xi C., Zhou J., Zheng F., Gao J. ming, Hu P., Li Y., Zhen Q., Bashir S., Liu J. L., *Conversion of extracted titanium tailing and waste glass to value-added porous glass ceramic with improved performances*, Journal of Environmental Management, t. 261, 2020.
- [202] Wang H., Feng K., Zhou Y., Sun Q., Shi H., *Effects of Na₂B₄O₇·5H₂O on the properties of foam glass from waste glass and titania-bearing blast furnace slag*, Materials Letters,

- t. 132, 2014, s. 176–178.
- [203] Xi C., Zheng F., Xu J., Yang W., Peng Y., Li Y., Li P., Zhen Q., Bashir S., Liu J. L., *Preparation of glass-ceramic foams using extracted titanium tailing and glass waste as raw materials*, Construction and Building Materials, t. 190, 2018, s. 896–909.
- [204] Wang H., Feng K., Sun Q., *Effect of calcium carbonate on the preparation of glass ceramic foams from water-quenched titanium-bearing blast furnace slag and waste glass*, Advances in Applied Ceramics, nr (5), t. 117, 2018, s. 312–318.
- [205] Yin H., Ma M., Bai J., Li Y., Zhang S., Wang F., *Fabrication of foam glass from iron tailings*, Materials Letters, t. 185, 2016, s. 511–513.
- [206] Lebullenger R., Chenu S., Rocherullé J., Merdrignac-Conanec O., Chevire F., Tessier F., Bouzaza A., Brosillon S., *Glass foams for environmental applications*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 356, 2010, s. 2562–2568.
- [207] Sassi M., Simon A., *Waste-to-reuse foam glasses produced from soda-lime-silicate glass, cathode ray tube glass, and aluminium dross*, Inorganics, nr (1), t. 10, 2022.
- [208] Zhang C., Wang X., Zhu H., Wu Q., Hu Z., Feng Z., Jia Z., *Preparation and properties of foam ceramic from nickel slag and waste glass powder*, Ceramics International, nr (15), t. 46, 2020, s. 23623–23628.
- [209] Zhang Q., He F., Shu H., Qiao Y., Mei S., Jin M., Xie J., *Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings*, Construction and Building Materials, t. 111, 2016, s. 105–110.
- [210] Marangoni M., Secco M., Parisatto M., Artioli G., Bernardo E., Colombo P., Altasi H., Binmaged M., Binhussain M., *Cellular glass-ceramics from a self foaming mixture of glass and basalt scoria*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 403, 2014, s. 38–46.
- [211] Kurtulus C., Kurtulus R., Kavas T., *Foam glass derived from ferrochrome slag and waste container glass: Synthesis and extensive characterizations*, Ceramics International, nr (17), t. 47, 2021, s. 24997–25008.
- [212] Ponsot I., Bernardo E., *Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass*, Journal of Cleaner Production, t. 59, 2013, s. 245–250.
- [213] Zheng W. M., Sun H. J., Peng T. J., Zeng L., *Novel Preparation of Foamed Glass-ceramics from Asbestos Tailings and Waste Glass by Self-expansion in High Temperature*, Journal of Non-Crystalline Solids, nr (November 2019), t. 529, 2020, s. 119767.
- [214] Bento A. C., Kubaski E. T., Sequinel T., Pianaro S. A., Varela J. A., Tebcherani S. M., *Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent*, Ceramics International, nr (3), t. 39, 2013, s. 2423–2430.
- [215] Chen Z., Wang H., Ji R., Liu L., Cheeseman C., Wang X., *Reuse of mineral wool waste and recycled glass in ceramic foams*, Ceramics International, nr (12), t. 45, 2019, s. 15057–15064.
- [216] Ji R., Zheng Y., Zou Z., Chen Z., Wei S., Jin X., Zhang M., *Utilization of mineral wool waste and waste glass for synthesis of foam glass at low temperature*, Construction and Building Materials, t. 215, 2019, s. 623–632.
- [217] Karim A. T., Shukur M. M., *Characterization of ceramic foam from metakaolin and waste glass by foaming sodium silicate agent*, w *International Conference on Advances in Sustainable Engineering and Applications, ICASEA 2018 - Proceedings*, 2018, s. 261–266.
- [218] Cruz G. M., Murr C. G., Stafin G., Grzebielucka E. C., Ferreira Borges C. P., Arrúa M. E. P., de Souza E. C. F., Alves S. A., Masetto Antunes S. R., *A novel foam glass obtained from solid waste: A sustainable strategy for application in the degradation of an environmental pollutant*, Ceramics International, nr (18), t. 48, 2022, s. 26351–26360.

- [219] Szczepanik B., Słomkiewicz P., Garnuszek M., Czech K., Banaš D., Kubala-Kukuš A., Stabrawa I., *The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies*, Journal of Molecular Structure, t. 1084, 2015, s. 16–22.
- [220] Liu B., Yang Q. W., Zhang S. G., *Integrated utilization of municipal solid waste incineration fly ash and bottom ash for preparation of foam glass–ceramics*, Rare Metals, nr (10), t. 38, 2019, s. 914–921.
- [221] Tang B., Lin J., Qian S., Wang J., Zhang S., *Preparation of glass-ceramic foams from the municipal solid waste slag produced by plasma gasification process*, Materials Letters, t. 128, 2014, s. 68–70.
- [222] HOU L. jun, LIU T. yong, LU A. xian, *Red mud and fly ash-based ceramic foams using starch and manganese dioxide as foaming agent*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), nr (3), t. 27, 2017, s. 591–598.
- [223] Zeng L., Sun H., Peng T., Zheng W., *Preparation of porous glass-ceramics from coal fly ash and asbestos tailings by high-temperature pore-forming*, Waste Management, t. 106, 2020, s. 184–192.
- [224] Guo Y., Zhang Y., Huang H., Meng K., Hu K., Hu P., Wang X., Zhang Z., Meng X., *Novel glass ceramic foams materials based on red mud*, Ceramics International, nr (5), t. 40, 2014, s. 6677–6683.
- [225] Fu M., Liu J., Dong X., Zhu L., Dong Y., Hampshire S., *Waste recycling of coal fly ash for design of highly porous whisker-structured mullite ceramic membranes*, Journal of the European Ceramic Society, nr (16), t. 39, 2019, s. 5320–5331.
- [226] Hui T., Sun H. J., Peng T. J., *Preparation and characterization of cordierite-based ceramic foams with permeable property from asbestos tailings and coal fly ash*, Journal of Alloys and Compounds, t. 885, 2021, s. 160967.
- [227] Chen X., Lu A., Qu G., *Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent*, Ceramics International, nr (2), t. 39, 2013, s. 1923–1929.
- [228] Zhou M., Ge X., Wang H., Chen L., Chen X., *Effect of the CaO content and decomposition of calcium-containing minerals on properties and microstructure of ceramic foams from fly ash*, Ceramics International, nr (12), t. 43, 2017, s. 9451–9457.
- [229] Cengizler H., Koç M., Şan O., *Production of ceramic glass foam of low thermal conductivity by a simple method entirely from fly ash*, Ceramics International, nr (20), t. 47, 2021, s. 28460–28470.
- [230] Wei Y. L., Cheng S. H., Ko G. W., *Effect of waste glass addition on lightweight aggregates prepared from F-class coal fly ash*, Construction and Building Materials, t. 112, 2016, s. 773–782.
- [231] Chen B., Wang K., Chen X., Lu A., *Study of foam glass with high content of fly ash using calcium carbonate as foaming agent*, Materials Letters, t. 79, 2012, s. 263–265.
- [232] Baino F., Ferraris M., *Production and characterization of ceramic foams derived from vitrified bottom ashes*, Materials Letters, t. 236, 2019, s. 281–284.
- [233] Chen B., Luo Z., Lu A., *Preparation of sintered foam glass with high fly ash content*, Materials Letters, t. 65, 2011, s. 3555–3558.
- [234] Ge X., Zhou M., Wang H., Chen L., Li X., Chen X., *Effects of flux components on the properties and pore structure of ceramic foams produced from coal bottom ash*, Ceramics International, t. 45, 2019, s. 12528–12534.
- [235] Zawada A., Przerada I., Lubas G., *Szko piankowe otrzymane na bazie popiołów lotnych ze spalania biomasy*, Szkło i Ceramika, nr (1), t. 68, 2017, s. 15–18.
- [236] Liu T., Lin C., Liu J., Han L., Gui H., Li C., Zhou X., Tang H., Yang Q., Lu A., *Phase*

- evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes*, *Ceramics International*, nr (12), t. 44, 2018, s. 14393–14400.
- [237] Tang Z., Zhang M., Zhang X., He J., Jia X., Deng L., *Effect of SiC content on viscosity and thermal properties of foam ceramic prepared from molybdenum tailings*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 513, 2019, s. 15–23.
- [238] Xi X., Xu L., Shui A., Wang Y., Naito M., *Effect of silicon carbide particle size and CaO content on foaming properties during firing and microstructure of porcelain ceramics*, *Ceramics International*, t. 40, 2014, s. 12931–12938.
- [239] Niu Y. H., Fan X. Y., Ren D., Wang W., Li Y., Yang Z., Cui L., *Effect of Na₂CO₃ content on thermal properties of foam-glass ceramics prepared from smelting slag*, *Materials Chemistry and Physics*, t. 256, 2020.
- [240] Li L., Jiang T., Chen B., Zhou M., Chen C., *Overall utilization of vanadium–titanium magnetite tailings to prepare lightweight foam ceramics*, *Process Safety and Environmental Protection*, t. 139, 2020, s. 305–314.
- [241] Liu T., Liu P., Guo X., Zhang J., Huang Q., Luo Z., Zhou X., Yang Q., Tang Y., Lu A., *Preparation, characterization and discussion of glass ceramic foam material: Analysis of glass phase, fractal dimension and self-foaming mechanism*, *Materials Chemistry and Physics*, t. 243, 2020.
- [242] Li X., Zheng M., Li R., Yuan G., Zhou G., Zhu X., Ren G., *Preparation, microstructure, properties and foaming mechanism of a foamed ceramics with high closed porosity*, *Ceramics International*, nr (9), t. 45, 2019, s. 11982–11988.
- [243] Liu T., Tang Y., Li Z., Wu T., Lu A., *Red mud and fly ash incorporation for lightweight foamed ceramics using lead-zinc mine tailings as foaming agent*, *Materials Letters*, t. 183, 2016, s. 362–364.
- [244] Liu T., Li X., Guan L., Liu P., Wu T., Li Z., Lu A., *Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead-zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties*, *Ceramics International*, nr (1), t. 42, 2016, s. 1733–1739.
- [245] Davraz M., Koru M., Akdağ A. E., Kılınçarslan, Delikanlı Y. E., Çabuk M., *Investigating the use of raw perlite to produce monolithic thermal insulation material*, *Construction and Building Materials*, t. 263, 2020.
- [246] Yatsenko E. A., Goltsman B. M., Klimova L. V., Yatsenko L. A., *Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, nr (1), t. 142, 2020, s. 119–127.
- [247] Jiang F., Zhang L., Jiang Z., Li C., Cang D., Liu X., Xuan Y., Ding Y., *Diatomite-based porous ceramics with high apparent porosity: Pore structure modification using calcium carbonate*, *Ceramics International*, nr (5), t. 45, 2019, s. 6085–6092.
- [248] Spiridonov Y. A., Orlova L. A., *Problems of foam glass production*, *Glass and Ceramics*, nr (9–10), t. 60, 2003, s. 313–314.
- [249] Vaisman Y. I., Ketov A. A., Ketov P. A., *The scientific and technological aspects of foam glass production*, *Glass Physics and Chemistry*, nr (2), t. 41, 2015, s. 157–162.
- [250] Yao Z., Ling T. C., Sarker P. K., Su W., Liu J., Wu W., Tang J., *Recycling difficult-to-treat e-waste cathode-ray-tube glass as construction and building materials: A critical review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 81, 2018, s. 595–604.
- [251] Hurley J., *A UK market survey for foam glass*, 2003.
- [252] PubChem, *Compound summary - calcite*, National Library of Medicine. [Online] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10112> [Udostępniono: 20-cze-2022].
- [253] Zhang Y., Xie J., Sun M., Wang S., Xu T., Xu Y., Ding X., Shi Y., Zhang L., *Preparation and Study of Borosilicate Foam Glass with High Thermal Insulation and Mechanical*

- Strength*, *Journal of Renewable Materials*, nr (5), t. 11, 2023, s. 2125–2141.
- [254] Yue D. T., Tan Z. C., Di Y. Y., Lv X. R., Sun L. X., *Specific heat capacity and thermal conductivity of foam glass (type 150P) at temperatures from 80 to 400 K*, *International Journal of Thermophysics*, nr (1), t. 27, 2006, s. 270–281.
- [255] Song H., Chai C., Zhao Z., Wei L., Wu H., Cheng F., *Experimental study on foam glass prepared by hydrothermal hot pressing-calcination technique using waste glass and fly ash*, *Ceramics International*, t. 47, 2021, s. 28603–28613.
- [256] da Silva Fernandes F. A., Arcaro S., Tochtrop Junior E. F., Valdés Serra J. C., Bergmann C. P., *Glass foams produced from soda-lime glass waste and rice husk ash applied as partial substitutes for concrete aggregates*, *Process Safety and Environmental Protection*, t. 128, 2019, s. 77–84.
- [257] *platformaizolacji*. [Online] <https://platformaizolacji.pl/dachy-plaskie/179-welna-skalna-rockwool-hardrock-max.html> [Udostępniono: 01-lip-2023].
- [258] Siddika A., Hajimohammadi A., Sahajwalla V., *Powder sintering and gel casting methods in making glass foam using waste glass: A review on parameters, performance, and challenges*, *Ceramics International*, nr (2), t. 48, 2022, s. 1494–1511.
- [259] Scarinci G., Brusatin G., Bernardo E., *Glass Foams*, w *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, 2006, s. 158–176.
- [260] Kowalenko W., Mojsiejenko J., Roszak W., *Sztuczne kruszywa lekkie*, Arkady, Warszawa, 1972.
- [261] Zhang J., Liu B., Zhang S., *A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: Processing, heavy-metal solidification and volatilization, applications*, *Science of the Total Environment*, t. 781, 2021.
- [262] Kyaw Oo D'Amore G., Caniato M., Travan A., Turco G., Marsich L., Ferluga A., Schmid C., *Innovative thermal and acoustic insulation foam from recycled waste glass powder*, *Journal of Cleaner Production*, t. 165, 2017, s. 1306–1315.
- [263] Apkar'yan A. S., Gubaidulina T. A., Kaminskaya O. V., *Foam-Glass Ceramic Based Filtering Material for Removing Iron and Manganese from Drinking Water*, *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*, nr (11–12), t. 71, 2015, s. 413–417.
- [264] Poologasundarampillai G., Lee P. D., Lam C., Kourkouta A. M., Jones J. R., *Compressive Strength of Bioactive Sol–Gel Glass Foam Scaffolds*, *International Journal of Applied Glass Science*, nr (2), t. 7, 2016, s. 229–237.
- [265] Baino F., Vitale-Brovarone C., *Mechanical properties and reliability of glass-ceramic foam scaffolds for bone repair*, *Materials Letters*, t. 118, 2014, s. 27–30.
- [266] *Foamglas® skypearls 38*, 2019.
- [267] *Hoger*. [Online] <http://www.hoger.pl/szklo-spienione-r14.html> [Udostępniono: 01-lip-2023].
- [268] *Refaglass*. [Online] <https://www.refaglass.cz/szklo-piankowe-refaglass/> [Udostępniono: 01-lip-2023].
- [269] *Foamglas*. [Online] <https://www.foamglas.com/pl-pl> [Udostępniono: 01-lip-2023].
- [270] *Isopor*. [Online] <https://www.isopor.pl/> [Udostępniono: 01-lip-2023].
- [271] *Certyd*. [Online] <https://www.certyd.pl/> [Udostępniono: 01-lip-2023].
- [272] Vakifahmetoglu C., Semerci T., Soraru G. D., *Closed porosity ceramics and glasses*, *Journal of the American Ceramic Society*, nr (5), t. 103, 2020, s. 2941–2969.
- [273] Manevich V. E., Subbotin K. Y., *Mechanism of foam-glass formation*, *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*, nr (5–6), t. 65, 2008, s. 154–156.
- [274] Lotov V. A., Krivenkova E. V., *Kinetics of formation of the porous structure in foam glass*, *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*, nr (3–4), t. 59, 2002, s. 89–93.

-
- [275] Chuang K. H., Lu C. H., Chen J. C., Wey M. Y., *Reuse of bottom ash and fly ash from mechanical-bed and fluidized-bed municipal incinerators in manufacturing lightweight aggregates*, *Ceramics International*, nr (11), t. 44, 2018, s. 12691–12696.
- [276] Costa F. P. da, Morais C. R. da S., Pinto H. C., Rodrigues A. M., *Microstructure and physico-mechanical properties of Al₂O₃-doped sustainable glass-ceramic foams*, *Materials Chemistry and Physics*, t. 256, 2020.
- [277] Dragoescu M. F., Paunescu L., Axinte S. M., *Foaming the glass waste using a liquid carbonic foaming agent*, *Romanian Association of Nonconventional Technologies*, nr (3), t. 24, 2020.
- [278] Flesoura G., Monich P. R., Murillo Alarcón R., Desideri D., Bernardo E., Vleugels J., Pontikes Y., *Porous glass-ceramics made from microwave vitrified municipal solid waste incinerator bottom ash*, *Construction and Building Materials*, t. 270, 2021.
- [279] Guo H., Ye F., Li W., Song X., Xie G., *Preparation and characterization of foamed microporous mullite ceramics based on kyanite*, *Ceramics International*, nr (10), t. 41, 2015, s. 14645–14651.
- [280] He Y., Ming-Long M., Ming-Lei G., Xiang-Xin X., You-Quan T., *Research on heat treatment process of foam glass prepared by titania-bearing blast furnace slag*, *Advanced Materials Research*, t. 79–82, 2009, s. 1587–1590.
- [281] Hujova M., Monich P. R., Sedlacek J., Hnatko M., Kraxner J., Galusek D., Bernardo E., *Glass-ceramic foams from alkali-activated vitrified bottom ash and waste glasses*, *Applied Sciences*, t. 10, 2020.
- [282] Ibrahim J. E. F. M., Gömze L. A., Koncz-Horvath D., Filep Á., Kocserha I., *Preparation, characterization, and physicomechanical properties of glass-ceramic foams based on alkali-activation and sintering of zeolite-poor rock and eggshell*, *Ceramics International*, nr (18), t. 48, 2022, s. 25905–25917.
- [283] Ioana A., Paunescu L., Constantin N., Pollifroni M., Deonise D., Petcu F. S., *Glass Foam from Flat Glass Waste Produced by the Microwave Irradiation Technique*, *Micromachines*, nr (4), t. 13, 2022, s. 1–12.
- [284] Kim E., Kim K., Song O., *Properties of foamed glass upon addition of polysiloxane*, *Journal of Asian Ceramic Societies*, nr (3), t. 8, 2020, s. 930–938.
- [285] Kuang F. H., Wang S. M., Gao C., Zhang H. B., Ren R. K., Ren J. L., Tong J., Liu Y. M., Liu J., *Unique microstructure and thermal insulation property of a novel waste-utilized foam ceramic*, *Journal of Materials Science and Technology*, t. 48, 2020, s. 175–179.
- [286] Li Y., Cheng X., Gong L., Feng J., Cao W., Zhang R., Zhang H., *Fabrication and characterization of anorthite foam ceramics having low thermal conductivity*, *Journal of the European Ceramic Society*, nr (1), t. 35, 2015, s. 267–275.
- [287] Liao Y. C., Huang C. Y., *Glass foam from the mixture of reservoir sediment and Na₂CO₃*, *Ceramics International*, nr (5), t. 38, 2012, s. 4415–4420.
- [288] Monich P. R., Romero A. R., Rambaldi E., Bernardo E., *Case studies of up-cycling of partially crystallized ceramic waste in highly porous glass-ceramics*, *Construction and Building Materials*, t. 261, 2020, s. 119971.
- [289] Monich P. R., Romero A. R., Höllen D., Bernardo E., *Porous glass-ceramics from alkali activation and sinter-crystallization of mixtures of waste glass and residues from plasma processing of municipal solid waste*, *Journal of Cleaner Production*, t. 188, 2018, s. 871–878.
- [290] Mucsi G., Csőke B., Kertész M., Hoffmann L., *Physical Characteristics and Technology of Glass Foam from Waste Cathode Ray Tube Glass*, *Journal of Materials*, t. 2013, 2013, s. 1–11.
-

-
- [291] Østergaard M. B., Petersen R. R., König J., Bockowski M., Yue Y., *Foam glass obtained through high-pressure sintering*, Journal of the American Ceramic Society, nr (9), t. 101, 2018, s. 3917–3923.
- [292] Østergaard M. B., Petersen R. R., König J., Bockowski M., Yue Y., *Impact of gas composition on thermal conductivity of glass foams prepared via high-pressure sintering*, Journal of Non-Crystalline Solids: X, t. 1, 2019.
- [293] Padilla I., López-Delgado A., Romero M., *Glass Lightweight Aggregates from Glass Cullet and Mining and Food Industry Carbonate Waste*, Materials, nr (3), t. 15, 2022.
- [294] Pavlenko A. M., Koshlak H. V., *Thermal insulation materials with porous structure*, Structure and Environment, nr (3), t. 10, 2018, s. 258–265.
- [295] Pereira da Costa F., Rodrigues da Silva Morais C., Rodrigues A. M., *Sustainable glass-ceramic foams manufactured from waste glass bottles and bentonite*, Ceramics International, nr (11), t. 46, 2020, s. 17957–17961.
- [296] Qin Z., Li G., Tian Y., Ma Y., Shen P., *Numerical simulation of thermal conductivity of foam glass based on the steady-state method*, Materials, nr (12), t. 54, 2018.
- [297] Qu Y. N., Xu J., Su Z. G., Ma N., Zhang X. Y., Xi X. Q., Yang J. L., *Lightweight and high-strength glass foams prepared by a novel green spheres hollowing technique*, Ceramics International, nr (2), t. 42, 2016, s. 2370–2377.
- [298] Ramteke D. D., Hujova M., Kraxner J., Galusek D., Romero A. R., Falcone R., Bernardo E., *Up-cycling of 'unrecyclable' glasses in glass-based foams by weak alkali-activation, gel casting and low-temperature sintering*, Journal of Cleaner Production, t. 278, 2021.
- [299] Rincon Romero A., Salvo M., Bernardo E., *Up-cycling of vitrified bottom ash from MSWI into glass-ceramic foams by means of 'inorganic gel casting' and sinter-crystallization*, Construction and Building Materials, t. 192, 2018, s. 133–140.
- [300] Siddika A., Hajimohammadi A., Sahajwalla V., *Recycling of Automotive Vehicle's Waste Glass to Develop Sustainable Glass Foam using a Curing-Sintering Process*, w *The 30th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia*, 2021, s. 2–9.
- [301] Sousa E., Silveira C. B., Fey T., Greil P., Hotza D., Novaes de Oliveira A. P., *LZSA glass ceramic foams prepared by replication process*, Advances in Applied Ceramics, nr (1), t. 104, 2005, s. 22–29.
- [302] Sun P., Guo Z. C., *Sintering preparation of porous sound-absorbing materials from steel slag*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, nr (7), t. 25, 2015, s. 2230–2240.
- [303] Traven K., Češnovar M., Škapin S. D., Ducman V., *High temperature resistant fly-ash and metakaolin-based alkali-activated foams*, Ceramics International, nr (17), t. 47, 2021, s. 25105–25120.
- [304] Vaisman I., Ketov A., Ketov I., *Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam*, Ceramics International, nr (14), t. 42, 2016, s. 15261–15268.
- [305] Xu B., Liang K. M., Cao J. W., Li Y. H., *Preparation of foam glass ceramics from phosphorus slag*, Advanced Materials Research, nr (1), t. 105–106, 2010, s. 600–603.
- [306] Yang S. F., Chiu W. T., Wang T. M., Chen C. T., Tzeng C. C., *Porous materials produced from incineration ash using thermal plasma technology*, Waste Management, t. 34, 2014, s. 1079–1084.
- [307] Yu Q., *Application of Foam Glass-Ceramic Composite Thermal Insulation Material in Traditional Buildings*, Journal of Chemistry, t. 2022, 2022.
- [308] Zeren D., Şentürk U., Güden M., *The expansion behavior of slurries containing recycled glass powder carboxymethyl cellulose, lime and aluminum powder*, Construction and Building Materials, t. 240, 2020, s. 1–11.
-

- [309] Zhai C., Zhong Y., Wang M., Zhang J., Zhao Y., Zhu Y., *Stabilizing the pore structures of foam glasses for improving the mechanical and physical properties at a low sintering temperature*, Materials Chemistry and Physics, t. 290, 2022.
- [310] Zhai C., Zhong Y., Zhang J., Wang M., Yu Y., Zhu Y., *Enhancing the foaming effects and mechanical strength of foam glasses sintered at low temperatures*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, t. 165, 2022.
- [311] Zhang R., Feng J., Cheng X., Gong L., Li Y., Zhang H., *Porous thermal insulation materials derived from fly ash using a foaming and slip casting method*, Energy and Buildings, t. 81, 2014, s. 262–267.
- [312] Zhao Y., Ye J., Lu X., Liu M., Lin Y., Gong W., Ning G., *Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash*, Journal of Hazardous Materials, nr (1–3), t. 174, 2010, s. 108–112.
- [313] Guo H. W., Wang X. F., Gong Y. X., Liu X. N., Gao D. N., *Improved mechanical property of foam glass composites toughened by glass fiber*, Materials Letters, nr (24), t. 64, 2010, s. 2725–2727.
- [314] Tulyaganov D. U., Fernandes H. R., Agathopoulos S., Ferreira J. M. F., *Preparation and characterization of high compressive strength foams from sheet glass*, Journal of Porous Materials, nr (2), t. 13, 2006, s. 133–139.
- [315] Bernardo E., Elsayed H., Romero A. R., Crovace M. C., Zanotto E. D., Fey T., *Biosilicate® Glass-Ceramic Foams From Refined Alkali Activation and Gel Casting*, Frontiers in Materials, nr (March), t. 7, 2021, s. 1–11.
- [316] Bossert J., Fidancevska E., Mangutova B., Panova B., Milosevski D., Milosevski M., *Liquid phase sintering of dense and porous glass-ceramics from coal fly-ash and waste glass*, Science of Sintering, t. 36, 2004, s. 87–92.
- [317] Cao W., Cheng X., Gong L., Li Y., Zhang R., Zhang H., *Thermal conductivity of highly porous ceramic foams with different agar concentrations*, Materials Letters, t. 139, 2015, s. 66–69.
- [318] Chakartnarodom P., Ineure P., *Foam glass development using glass cullet and fly ash or rice husk ash as the raw materials*, Key Engineering Materials, t. 608, 2014, s. 73–78.
- [319] *Polymeric sponge process.* [Online] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/sponge-artificial> [Udostępniono: 12-mar-2023].
- [320] Ziejewska C., Bąk A., Hodor K., Hebda M., *Eco-Friendly Coal Gangue and/or Metakaolin-Based Lightweight Geopolymer with the Addition of Waste Glass*, Materials, nr (17), t. 16, 2023, s. 6054.
- [321] Ziejewska C., Grela A., Hebda M., *Influence of Waste Glass Particle Size on the Physico-Mechanical Properties and Porosity of Foamed Geopolymer Composites Based on Coal Fly Ash*, Materials, nr (5), t. 16, 2023, s. 2044.
- [322] Zhai C., Zhong Y., Liu J., Zhang J., Zhu Y., Wang M., Yeo J., *Customizing the properties of borosilicate foam glasses via additions under low sintering temperatures with insights from molecular dynamics simulations*, Journal of Non-Crystalline Solids, t. 576, 2022.
- [323] Akai T., Fukumi K., Yamashita M., *Formation of pale foam glass from colored glass cullet*, Journal of the Ceramic Society of Japan, nr (3), t. 128, 2020, s. 153–157.
- [324] Safonchik D., Maksimovich S., *The correction of foam glass composition based on its principal parameters*, w MATEC Web of Conferences, 2021, t. 350.
- [325] Wang X., Feng D., Zhang B., Li Z., Li C., Zhu Y., *Effect of KNO₃ on the microstructure and physical properties of glass foam from solid waste glass and SiC powder*, Materials Letters, t. 169, 2016, s. 21–23.
- [326] Guo H. W., Gong Y. X., Gao S. Y., *Preparation of high strength foam glass-ceramics*

- from waste cathode ray tube*, *Materials Letters*, nr (8), t. 64, 2010, s. 997–999.
- [327] El-Amir A. A. M., Attia M. A. A., Newishy M., Fend T., Ewais E. M. M., *Aluminium dross/soda lime glass waste-derived high-quality glass foam*, *Journal of Materials Research and Technology*, t. 15, 2021, s. 4940–4948.
- [328] Zhai C., Li Z., Zhu Y., Zhang J., Wang X., Zhao L., Pan L., Wang P., *Effects of Sb₂O₃ on the Mechanical Properties of the Borosilicate Foam Glasses Sintered at Low Temperature*, *Advances in Materials Science and Engineering*, t. 2014, 2014, s. 1–6.
- [329] da Silva R. C., Kubaski E. T., Tenório-Neto E. T., Lima-Tenório M. K., Tebcherani S. M., *Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, nr (November 2018), t. 511, 2019, s. 177–182.
- [330] da Silva R. C., Kubaski E. T., Tebcherani S. M., *Glass foams produced by glass waste, sodium hydroxide, and borax with several pore structures using factorial designs*, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, nr (1), t. 17, 2020, s. 75–83.
- [331] Ivanov K. S., *Study of Sodium Silicate System Firing During Glass Ceramic Foam Preparation*, *Refractories and Industrial Ceramics*, nr (6), t. 56, 2016, s. 621–625.
- [332] König J., Lopez-Gil A., Cimavilla-Roman P., Rodriguez-Perez M. A., Petersen R. R., Østergaard M. B., Iversen N., Yue Y., Spreitzer M., *Synthesis and properties of open- and closed-porous foamed glass with a low density*, *Construction and Building Materials*, t. 247, 2020.
- [333] *Ochrona środowiska 2023*, Warszawa, 2023.
- [334] Stępień M., Białecka B., *Inwentaryzacja innowacyjnych technologii odzysku odpadów energetycznych*, *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji*, nr (8), t. 6, 2017.
- [335] Cierpiął-Wolana M., *Gospodarka paliwowo-energetyczna w latach 2021 i 2022*, Warszawa, Rzeszów, 2023.
- [336] Cierpiął-Wolana M., *Energia ze źródeł odnawialnych w 2022 r.*, Rzeszów, 2023.
- [337] Mirowski T., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., *Energetyczne wykorzystanie biomasy*, nr (2), t. 75, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Kraków, 2018.
- [338] ONZ, *Agenda 2030*. [Online] <https://www.un.org.pl/agenda-2030-rezolucja>.
- [339] Środowiska M. K. i., *Polityka energetyczna Polski do 2040 r.*, 2021.
- [340] *Paryskie porozumienie klimatyczne*. [Online] <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/climate-change/paris-agreement/> [Udostępniono: 13-sie-2023].
- [341] UE, *Dyrektywa (UE) 2018/2001 - RED II, w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.*, 2018. [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:32018L2001> [Udostępniono: 13-sie-2023].
- [342] Werle S., *Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2021.
- [343] Smółka-Danielowska D., *Minerały promieniotwórcze i ziem rzadkich w popiołach lotnych wytworzonych w procesie spalania węgla kamiennego*, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, Katowice, 2013.
- [344] Łączny J., *Niekonwencjonalne metody wykorzystania popiołów lotnych*, Główny Instytut Górnictwa, Katowice, 2002.
- [345] Kalisz S., *Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2023.
- [346] Giergiczny Z., *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.

- [347] Rada Ministrów RP, *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2020 r. w sprawie materiałów budowlanych, w przypadku których oznacza się stężenie promieniotwórcze izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-232, wymagań dotyczących dokonywania tych oz*, Polska, 2020.
- [348] Norma ASTM C618. „Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”.
- [349] Norma PN-EN 450-1:2012. „Popiół lotny do betonu. Część 1.: definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”.
- [350] *Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.*, PN-EN 206:2014.
- [351] Temuujin J., Surenjav E., Ruescher C. H., Vahlbruch J., *Processing and uses of fly ash addressing radioactivity*, Chemosphere, t. 216, 2019, s. 866–882.
- [352] Misra A., Biswas D., Upadhyaya S., *Physico-mechanical behavior of self-cementing class C fly ash-clay mixtures*, Fuel, nr (11), t. 84, 2005, s. 1410–1422.
- [353] Strzałkowska E., *Variability qualitative phase composition of the different grain classes of the calcareous fly ashes*, Archives of Mining Sciences, nr (1), t. 62, 2017, s. 225–237.
- [354] Graboś A., Żymankowska-Kumon S., Sadlok J., Sadlok R., Nogawczyk A., *Przeciwdziałanie niskiej emisji na terenach zwartej zabudowy mieszkalnej*, HELIOS, Bochnia, 2014.
- [355] Paul K. T., Satpathy S. K., Manna I., Chakraborty K. K., Nando G. B., *Preparation and characterization of nano structured materials from fly ash: A waste from thermal power stations, by high energy ball milling*, Nanoscale Research Letters, nr (8), t. 2, 2007, s. 397–404.
- [356] Uzarowicz L., Zagorski Z., *Mineralogy and chemical composition of technogenic soils (Technosols) developed from fly ash and bottom ash from*, Soil Science Annual, nr (2), t. 66, 2015, s. 82–91.
- [357] Patil A. G., Mahendran A., Selvakumar M., Anandhan S., *Ductility and Flame Retardancy Enhancement of PVC by Nanostructured Fly Ash*, Silicon, nr (5), t. 11, 2019, s. 2241–2251.
- [358] Wójcik M., Masłoń A., *Potencjał wykorzystania ubocznych produktów spalania słomy na cele rolniczo-gospodarcze*, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów, 2018.
- [359] Algieri A., Andiloro S., Tamburino V., Zema D. A., *The potential of agricultural residues for energy production in Calabria (Southern Italy)*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, nr (January), t. 104, 2019, s. 1–14.
- [360] Rozwadowski A., Dziok T., *Zmiana składu chemicznego popiołu i poprawa właściwości energetycznych słomy zbożowej w wyniku jej wielokrotnego moczenia w wodzie*, Polityka Energetyczna, nr (1), t. 20, 2017, s. 117–134.
- [361] Caillat S., Vakkilainen E., *Large-scale biomass combustion plants: An overview*, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [362] Wisz J., Matwiejew A., *Biomasa -badania w laboratorium w aspekcie przydatności do energetycznego spalania*, Energetyka, 2005.
- [363] Fournel S., Palacios J. H., Godbout S., Heitz M., *Effect of Additives and Fuel Blending on Emissions and Ash-Related Problems from Small-Scale Combustion of Reed Canary Grass*, Agriculture, nr (3), t. 5, 2015, s. 561–576.
- [364] Nunes L. J. R., Matias J. C. O., Catalão J. P. S., *Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, t. 53, 2016, s. 235–242.
- [365] Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G., *An overview of the chemical composition of biomass*, Fuel, nr (5), t. 89, 2010, s. 913–933.

- [366] Vassilev S. V., Vassileva C. G., *A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour*, Fuel, nr (10–11), t. 86, 2007, s. 1490–1512.
- [367] Diatta J., Kowalski M., *Popioły ze spalania biomasy Roślinnej (fitopopioły) – recykling i agrochemiczny potencjał*, w *XXIV Międzynarodowa Konferencja POPIOŁY Z ENERGETYKI*, 2017.
- [368] MIN. GOSPODARKI, *Dz.U. RP Poz. 1277/1.09.2015, Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach*, 2015.
- [369] Kirejczyk E., *Stale paliwo wtórne (SRF) – ekologiczne źródło energii*, Inżynieria Środowiska, 2016, s. 14–17.
- [370] Jaworski T., Wajda A., *Wykorzystanie paliw z odpadów, biomasy oraz osadów ściekowych w ciepłownictwie*, Nowa Energia, nr (88), t. 4, 2022, s. 42–51.
- [371] Czerwińska J., Wielgoński G., *Spalarnie odpadów komunalnych w Polsce*, Nowa Energia, nr (4), t. 4, 2019, s. 34–41.
- [372] Martínez-García R., Jagadesh P., Zaid O., Şerbănoiu A. A., Fraile-Fernández F. J., de Prado-Gil J., Qaidi S. M. A., Grădinaru C. M., *The Present State of the Use of Waste Wood Ash as an Eco-Efficient Construction Material: A Review*, Materials, nr (15), t. 15, 2022, s. 5349.
- [373] Rincón A., Marangoni M., Cetin S., Bernardo E., *Recycling of inorganic waste in monolithic and cellular glass-based materials for structural and functional applications*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, t. 91, 2016, s. 1946–1961.
- [374] Colombo P., Vakifahmetoglu C., Costacurta S., *Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity*, Journal of Materials Science, nr (20), t. 45, 2010, s. 5425–5455.
- [375] Stangle G. C., *Example: Glass refining*, w *Modelling of Materials Processing*, Springer New York, New York, 1998, s. 563–597.
- [376] *Paliwa stałe: Oznaczanie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu*, PN-82 G-04535, 1982.
- [377] *Solid biofuels - Determination of ash melting behaviour*, ISO 21404, 2020.
- [378] *Biomasa do celów energetycznych. Oznaczanie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu.*, Q/LCA/11/B, 2022.
- [379] Garcia-Valles M., Hafez H. S., Cruz-Matías I., Vergés E., Aly M. H., Nogués J., Ayala D., Martínez S., *Calculation of viscosity-temperature curves for glass obtained from four wastewater treatment plants in Egypt*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, nr (1), t. 111, 2013, s. 107–114.
- [380] Stábile F. M., Piccico M., Serra M. F., Rafti M., Suárez G., Rendtorff N. M., *Viscosity and Thermal Evolution of Density and Wetting Angle of a Commercial Glaze by Means of Hot Stage Microscopy*, Procedia Materials Science, t. 9, 2015, s. 563–570.
- [381] Pascual M. J., Durán A., Prado M. O., *A new method for determining fixed viscosity points of glasses*, Physics and Chemistry of Glasses, nr (5), t. 46, 2005, s. 512–520.
- [382] Scholze H., *Glass. Nature, Structure and Properties*, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [383] *Analiza chemiczna wyrobów ogniotrwałych techniką fluorescencji (XRF) -- Metoda perły*, PN-EN ISO 12677:2011.
- [384] *Solid mineral fuels — Major and minor elements in coal ash and coke ash — Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometric method*, ISO 13605:2018.
- [385] *Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości chloru*, PN-G-04534:1999.
- [386] Marczak M., Lewińska-ochwat L., Ślaski U., *Skład chemiczny popiołów geochemiczną przesłanką genezy substancji mineralnej węgla górnośląskiego zagłębia węglowego*, Przegląd Geologiczny, nr (8–9), t. 32, 1984, s. 477–480.

-
- [387] ASTM D7348-13 *Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues*.
- [388] *Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie. Określenie zachowania przy ściskaniu.*, PN-EN 826:1996.
- [389] *Inn-therm – szkło piankowe*. [Online] <https://inn-therm.pl/produkty/izolacje-specjalistyczne/szklo-piankowe-foamglas/>.
- [390] Gupta N., Zeltmann S. E., Luong D. D., Doddamani M., *Testing of Foams*, w *Handbook of Mechanics of Materials*, 2019, s. 2083–2122.
- [391] Domann J. P., *Development and Validation of an Analogue Lumbar Spine Model and its Integral Components*, University of Kansas, 2011.
- [392] Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L., *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity*, *Journal of Applied Physics*, nr (9), t. 32, 1961, s. 1979–1984.
- [393] *Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method*, ASTM E1461-13, 2013.
- [394] Pawlak S., *Termograficzna metoda oceny rozkładu udziału włókien w kompozytach epoksydowo-węglowych*, Politechnika Śląska, 2010.
- [395] Pawlik K., Kucharczyk A., Podpora M., *Method of determining thermal diffusivity on the basis of measurements of linear displacements*, *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, t. 211, 2023, s. 112624.
- [396] Pawlak S., *Application of IR thermography with thermal diffusivity analysis for detection of plies displacement in CFRP composites*, *Journal of materials engineering and performance*, t. 27, 2018, s. 6545–6551.
- [397] Pawlak S., *Pomiary dyfuzyjności cieplnej z zastosowaniem termografii aktywnej*, *Stal, Metale & Nowe Technologie*, t. 9–10, 2018, s. 113–116.
- [398] *Standard Test Method for Thermal Transmission Properties of Thin Thermally Conductive Solid Electrical Insulation Materials*, ASTM D5470-06, 2006.
- [399] Buliński Z., Pawlak S., Białecki R., Adamczyk W., Krysiński T., *Wyznaczanie przewodności cieplnej ciał stałych na podstawie normy ASTM D 5470*, *Stal, Metale & Nowe Technologie*, t. 3–4, 2019, s. 57–62.
- [400] Olatoyan O. J., Kareem M. A., Adebajo A. U., Olawale S. O. A., Alao K. T., *Potential use of biomass ash as a sustainable alternative for fly ash in concrete production: A review*, *Hybrid Advances*, t. 4, 2023.
- [401] Kleinhans U., Wieland C., Frandsen F. J., Spliethoff H., *Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior*, *Progress in Energy and Combustion Science*, t. 68, 2018, s. 65–168.
- [402] Donskoy I., *Their Thermochemical Fixed-Bed Conversion*, *Energies*, nr (12), t. 16, 2023.
- [403] Yao X., Zhou H., Xu K., Xu Q., Li L., *Evaluation of the fusion and agglomeration properties of ashes from combustion of biomass, coal and their mixtures and the effects of K₂CO₃ additives*, *Fuel*, t. 255, 2019.
- [404] Tiainen M., Daavitsainen J., S. Laitinen R., *The Role of Amorphous Material in Ash on the Agglomeration Problems in FB Boilers. A Powder XRD and SEM-EDS Study*, *Energy & Fuels*, nr (4), t. 16, 2002, s. 871–877.
- [405] Mohammed A.-S. S. K., Simon A., Géber R., *Preparation and characterization of foam glass from soda lime silicate glass waste by using different dosages of limestone*, *Multidiszciplináris tudományok*, nr (4), t. 12, 2022, s. 189–197.
- [406] Montanari F., Miselli P., Leonelli C., Boschetti C., Henderson J., Baraldi P., *Calibration and use of the heating microscope for indirect evaluation of the viscosity and meltability*
-

- of archeological glasses*, International Journal of Applied Glass Science, nr (2), t. 5, 2014, s. 161–177.
- [407] Pu W., Pang S., Jia H., *Using DSC/TG/DTA techniques to re-evaluate the effect of clays on crude oil oxidation kinetics*, Journal of Petroleum Science and Engineering, t. 134, 2015, s. 123–130.
- [408] Vieth W., Drożdż T., Gołajewski Z., *Analiza termiczna procesów krystalizacji szkieł kordierytowych*, Materiały Elektroniczne, nr (2), t. 18, 1977, s. 13–28.
- [409] Vassilev S. V., Baxter D., Vassileva C. G., *An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types*, Fuel, t. 117, 2014, s. 152–183.
- [410] Rumman R., Kamal M. R., Bediwy A., Alam M. S., *Partially burnt wood fly ash characterization and its application in low-carbon mortar and concrete*, Construction and Building Materials, t. 402, 2023, s. 132946.
- [411] Protić M., Miltojević A., Zoraja B., Raos M., Krstić I., *Application of thermogravimetry for determination of carbon content in biomass ash as an indicator of the efficiency of the combustion process*, Tehnicki Vjesnik, nr (5), t. 28, 2021, s. 1762–1768.
- [412] Link S., Yrjas P., Lindberg D., Trikkel A., Mikli V., *Ash melting behaviour of reed and woody fuels blends*, Fuel, t. 314, 2022, s. 123051.
- [413] Kijo-Kleczkowska A., Szumera M., Gnatowski A., Sadkowski D., *Comparative thermal analysis of coal fuels, biomass, fly ash and polyamide*, Energy, t. 258, 2022, s. 124840.
- [414] Rizvi T., Xing P., Pourkashanian M., Darvell L. I., Jones J. M., Nimmo W., *Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis*, Fuel, t. 141, 2015, s. 275–284.
- [415] Tintner J., Preimesberger C., Pfeifer C., Soldo D., Ottner F., Wriessnig K., Rennhofer H., Lichtenegger H., Novotny E. H., Smidt E., *Impact of Pyrolysis Temperature on Charcoal Characteristics*, Industrial and Engineering Chemistry Research, nr (46), t. 57, 2018, s. 15613–15619.
- [416] Yan J., Zhao C. Y., Pan Z. H., *The effect of CO₂ on Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ thermochemical heat storage systems*, Energy, t. 124, 2017, s. 114–123.
- [417] Strzałkowska E., *Analiza termiczna minerałów, skał i mineralnych surowców odpadowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2019.
- [418] Om Prakash M., Raghavendra G., Panchal M., Ojha S., *Thermogravimetric Analysis of Biochar from Arhar Fiber Powder Prepared at Different Pyrolysis Temperatures*, Lecture Notes in Mechanical Engineering, 2020, s. 429–437.
- [419] Salgado M. D. F., Abioye A. M., Junoh M. M., Santos J. A. P., Ani F. N., *Preparation of activated carbon from babassu endocarp under microwave radiation by physical activation*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, nr (1), t. 105, 2018.
- [420] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej. Tom 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.
- [421] Skibiński S., *Badania materiałoznawcze kamiennych tworzyw architektonicznych*, Ochrona Zabytków, nr (2), t. 41, 1988, s. 94–109.
- [422] Dapiaggi M., Pagliari L., Pavese A., Sciascia L., Merli M., Francescon F., *The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents*, Journal of the European Ceramic Society, nr (16), t. 35, 2015, s. 4547–4555.
- [423] Wei S., Cui H., Jiang Z., Liu H., He H., Fang N., *Biom mineralization processes of calcite induced by bacteria isolated from marine sediments*, Brazilian Journal of Microbiology, nr (2), t. 46, 2015, s. 455–464.
- [424] Saldanha R. B., da Rocha C. G., Caicedo A. M. L., Consoli N. C., *Technical and*

- environmental performance of eggshell lime for soil stabilization*, Construction and Building Materials, t. 298, 2021, s. 123648.
- [425] Wei X., Schnell U., Hein K. R. G., *Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation*, Fuel, nr (7–8), t. 84, 2005, s. 841–848.
- [426] Miles T. R., Miles T. R., Baxter L. L., Bryers R. W., Jenkins B. M., Oden L. L., *Boiler deposits from firing biomass fuels*, Biomass and Bioenergy, nr (2–3), t. 10, 1996, s. 125–138.
- [427] Miles T. R., Baxter L. L., Bryers R. W., Jenkins B. M., Oden L. L., *Alkali deposits found in biomass power plants: A preliminary investigation of their extent and nature. Volume 1*, 1995.
- [428] Zevenhoven-Onderwater M., Blomquist J. P., Skrifvars B. J., Backman R., Hupa M., *The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion*, Fuel, nr (11), t. 79, 2000, s. 1353–1361.
- [429] Misra M. K., Ragland K. W., Baker A. J., *Wood ash composition as a function of furnace temperature*, Biomass and Bioenergy, nr (2), t. 4, 1993, s. 103–116.
- [430] Demirbas A., *Combustion characteristics of different biomass fuels*, Progress in Energy and Combustion Science, nr (2), t. 30, 2004, s. 219–230.
- [431] Vamvuka D., Zografos D., *Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion*, Fuel, nr (14–15), t. 83, 2004, s. 2051–2057.
- [432] Mrad R., Chehab G., *Mechanical and Microstructure Properties of Biochar-Based Mortar: An Internal Curing Agent for PCC*, Sustainability, nr (9), t. 11, 2019, s. 2491.
- [433] Brewer C. E., Levine J., *Weight or Volume for Handling Biochar and Biomass?*, The Biochar Journal, 2015. [Online] <https://www.biochar-journal.org/en/ct/71> [Udostępniono: 17-kwi-2024].
- [434] *Portlandite Mineral Data*, Mineralogy Database. [Online] <https://www.webmineral.com/data/Portlandite.shtml> [Udostępniono: 17-kwi-2024].
- [435] *Lime Mineral Data*, Mineralogy Database. [Online] <https://webmineral.com/data/Lime.shtml> [Udostępniono: 17-kwi-2024].
- [436] Vu V. A., Cloutier A., Bissonnette B., Blanchet P., Duchesne J., *The Effect of Wood Ash as a Partial Cement Replacement Material for Making Wood-Cement Panels*, Materials, nr (17), t. 12, 2019.
- [437] Grau F., Choo H., Hu J. W., Jung J., *Engineering Behavior and Characteristics of Wood Ash and Sugarcane Bagasse Ash*, Materials, nr (10), t. 8, 2015.
- [438] Berra M., Mangialardi T., Paolini A. E., *Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials*, Construction and Building Materials, t. 76, 2015, s. 286–296.
- [439] Hesse K.-F., *Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite)*, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, nr (1–4), t. 168, 1984, s. 93–98.
- [440] Hasselman D. P. H., Donaldson K. Y., *Effects of detector nonlinearity and specimen size on the apparent thermal diffusivity of NIST 8425 graphite*, International Journal of Thermophysics, nr (3), t. 11, 1990, s. 573–585.
- [441] Éidukyavichus K. K., Matselkene V. R., Balkyavichus V. V., Shpokauskas A. A., Laukaitis A. A., Kunskaitė L. Y., *Use of cullet of different chemical compositions in foam glass production*, Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika), nr (3–4), t. 61, 2004, s. 77–80.

Streszczenie

Rosnące wyzwania technologiczne i środowiskowe, związane z dynamicznym rozwojem gospodarki, wymuszają konieczność wdrażania modeli opartych na zrównoważonym zarządzaniu zasobami. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) stawia sobie za cel optymalizację wykorzystania surowców, szczególnie tych pochodzących z recyklingu, co w kontekście inżynierii materiałowej jest realizowane m.in. poprzez badania nad materiałami odzyskiwanymi z odpadów. Jednym z materiałów o wysokim potencjale aplikacyjnym są szkła spienione, które można wytwarzać z odpadów szklanych oraz ubocznych produktów spalania, takich jak popioły lotne. W pracy przedstawiono wyniki badań struktury i własności porowatych pianek szklanych wytwarzanych z materiałów pochodzących z recyklingu, określając wpływ różnych proporcji popiołów lotnych na strukturę oraz właściwości użytkowe pianek szklanych.

Przeprowadzone analizy wykazały, że popioły lotne, szczególnie te o frakcji poniżej 45 µm, mogą pełnić rolę efektywnych środków porotwórczych, przyczyniając się do powstawania porowatej struktury szkieletu pianek szklanych. Obecność kalcytu (CaCO_3) w popiołach lotnych wpływa na powstającą podczas procesu obróbki cieplnej strukturę porowatą. Analizy wykonane przy pomocy m.in. skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a także dyfrakcji rentgenowskiej, mikrotomografii komputerowej wykazały zmienność fazową i strukturalną. Zmiany te zależne są od zastosowanej temperatury obróbki cieplnej oraz masowego udziału popiołów lotnych.

Wnioski z przeprowadzonych badań potwierdzają zasadność tezy, że dodatek popiołów lotnych pozwala na kształtowanie struktury oraz optymalizację własności użytkowych szkieł spienionych. Zmiany w składzie fazowym i wielkości porów wynikające z optymalizacji procesów przetwórczych umożliwiają dostosowanie pianek do konkretnych wymagań aplikacyjnych, szczególnie w kontekście ich wytrzymałości mechanicznej i izolacyjności cieplnej. Badane próbki, cechujące się większą gęstością pozorną, wykazywały lepsze własności wytrzymałościowe, co potwierdza, że gęstość pozorna oraz struktura porowata materiału ma istotny wpływ na jego własności użytkowe.

Abstract

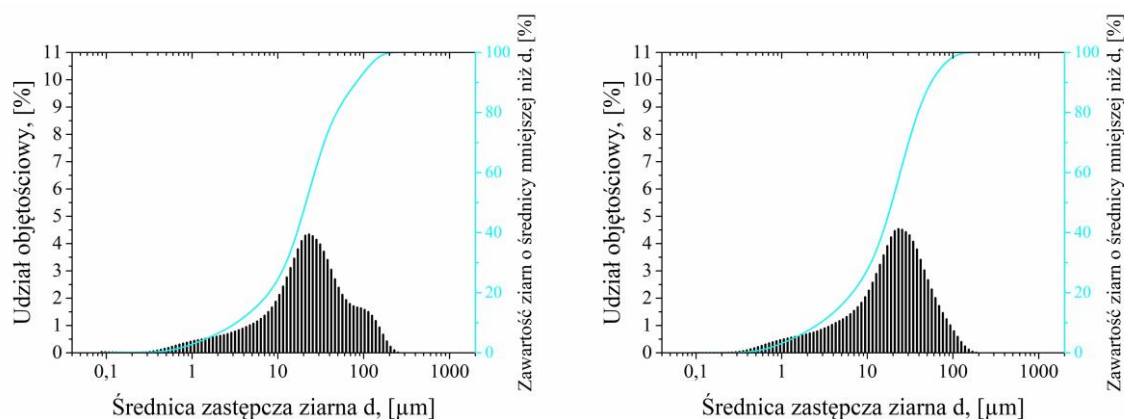
The growing technological and environmental goals associated with the dynamic development of the economy are forcing the implementation of models based on sustainable resource management. The circular economy (CEE) aims to optimize the use of raw materials, mainly recycled ones, which, in the context of materials engineering, is being pursued through, among other things, research into materials recovered from waste. One material with high application potential is foamed glass, which can be produced from waste glass and combustion by-products such as fly ash. This paper presents the results of a study of the structure and properties of porous glass foams produced from recycled materials, determining the effect of different proportions of fly ash on the structure and performance properties of glass foams.

This study investigates the potential of fly ash as a foaming agent in the production of foamed glass from recycled glass cullet. The objective was to determine how varying proportions of fly ash and thermal processing parameters affect the microstructure and properties of the resulting foamed glass. A comprehensive analysis was conducted using advanced techniques such as scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), micro-computed tomography (micro-CT), and thermal analysis. Results indicated that the addition of fly ash significantly influenced the formation of porosity and the overall microstructure of the foamed glass. The presence of calcite in the fly ash acted as a foaming agent, leading to the formation of a porous structure. The microstructure and phase composition of the foamed glass were found to be sensitive to both the thermal processing conditions and the content of fly ash. The mechanical and thermal properties of the produced foamed glass were correlated with their microstructure. A strong relationship was observed between the density, porosity, and mechanical strength of the materials. The results demonstrated that the thermal conductivity of the foamed glass could be tailored by adjusting the processing parameters and the composition of the starting materials.

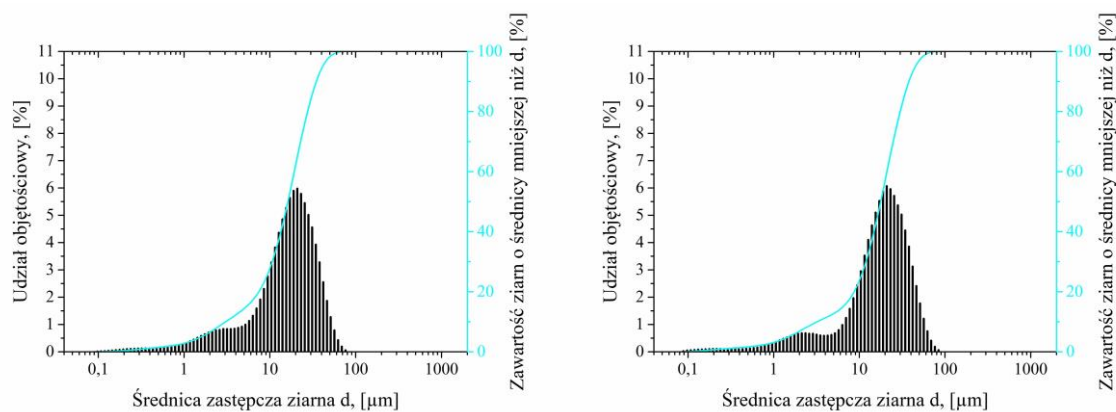
The findings of this research highlight the potential of fly ash as a sustainable foaming agent for the production of foamed glass. The ability to tailor the properties of foamed glass by varying the composition and processing conditions offers opportunities for the development of novel materials for various applications, including insulation, construction, and environmental remediation.

Załączniki

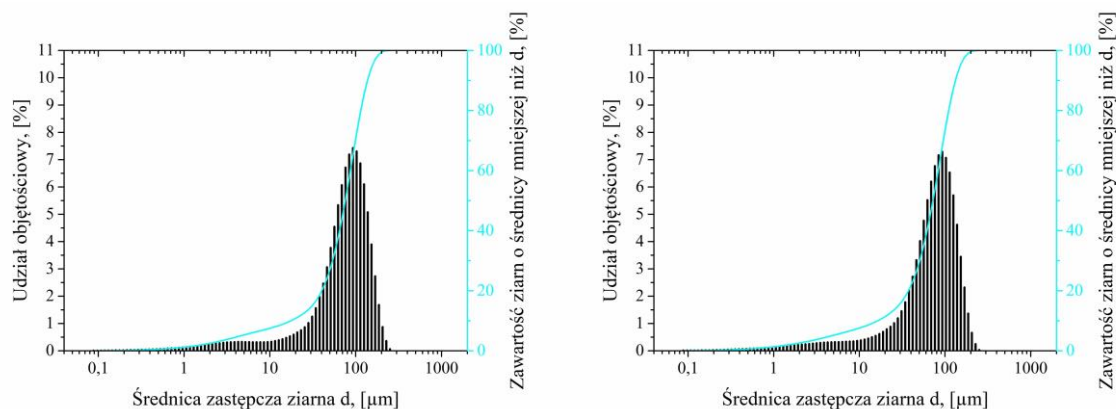
Załącznik A – analiza komponentów wykorzystanych do wytworzenia szkieł spienionych



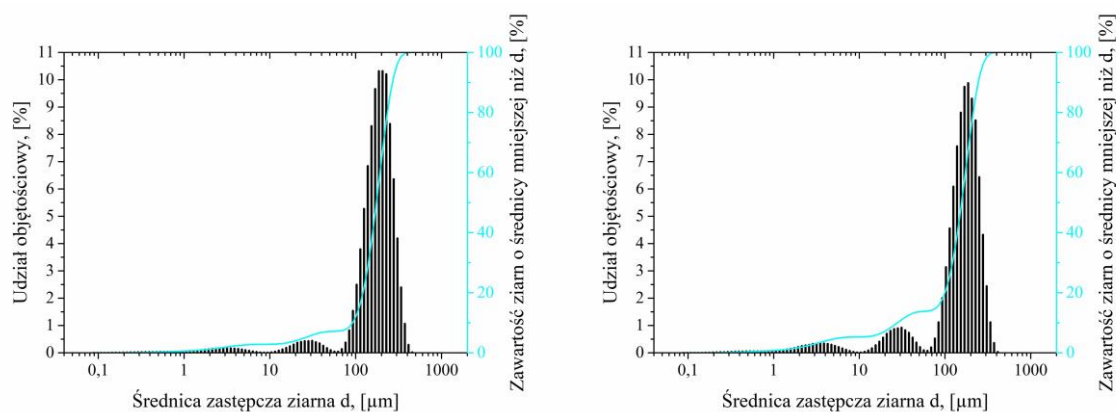
Rys. A1. Wykres kolumnowych częstości oraz krzywa częstości skumulowanej dla próbki proszku szklanego o frakcji poniżej 100 μm, odpowiednio dla pomiaru nr 1 oraz dla pomiaru nr 5.



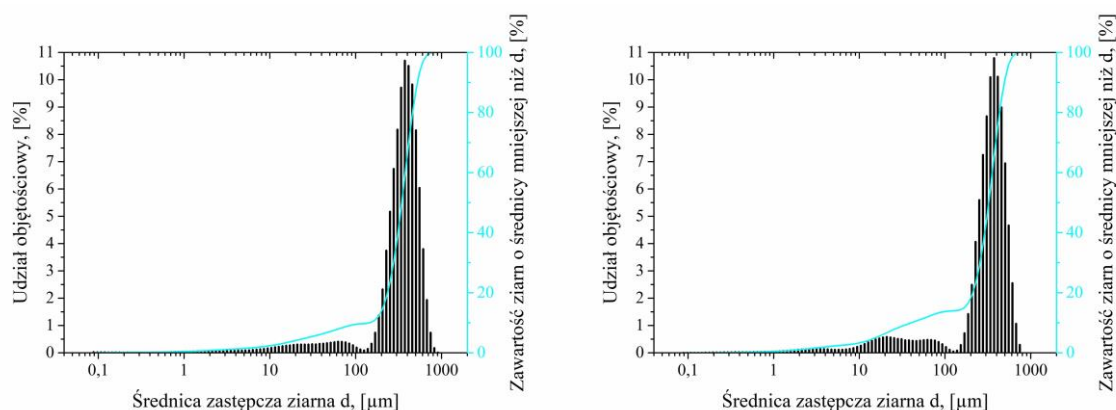
Rys. A2. Wykres kolumnowych częstości oraz krzywa częstości skumulowanej dla próbki popiołu o frakcji poniżej 45 μm, odpowiednio dla pomiaru nr 1 oraz dla pomiaru nr 5.



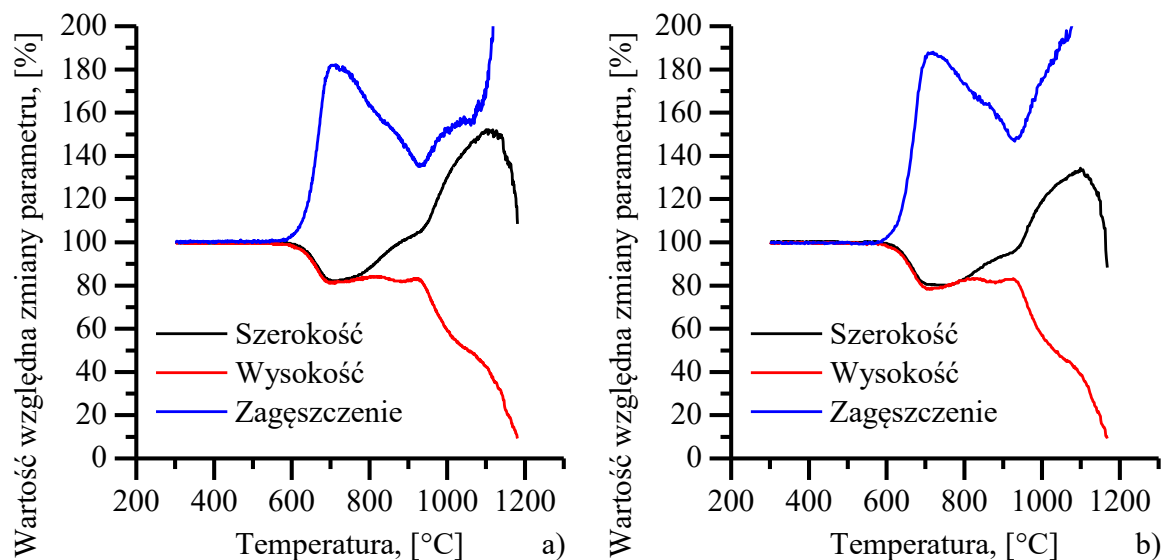
Rys. A3. Wykres kolumnowych częstości oraz krzywa częstotliwości skumulowanej dla próbki popiołu o frakcji 45 – 100 µm, odpowiednio dla pomiaru nr 1 oraz dla pomiaru nr 5.



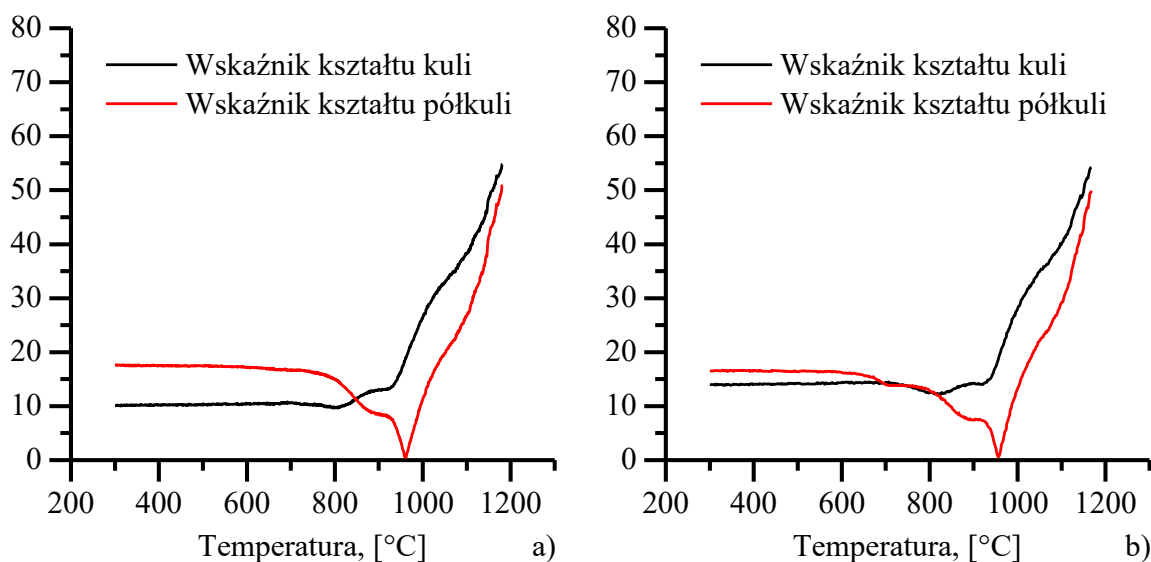
Rys. A4. Wykres kolumnowych częstości oraz krzywa częstotliwości skumulowanej dla próbki popiołu o frakcji 100 – 200 µm, odpowiednio dla pomiaru nr 1 oraz dla pomiaru nr 5.



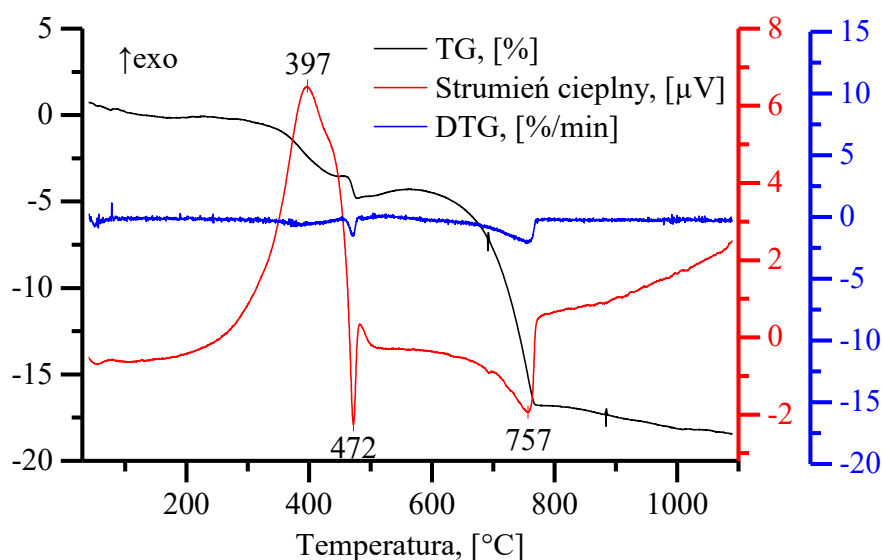
Rys. A5. Wykres kolumnowych częstości oraz krzywa częstotliwości skumulowanej dla próbki popiołu o frakcji 200 – 500 µm, odpowiednio dla pomiaru nr 1 oraz dla pomiaru nr 5.



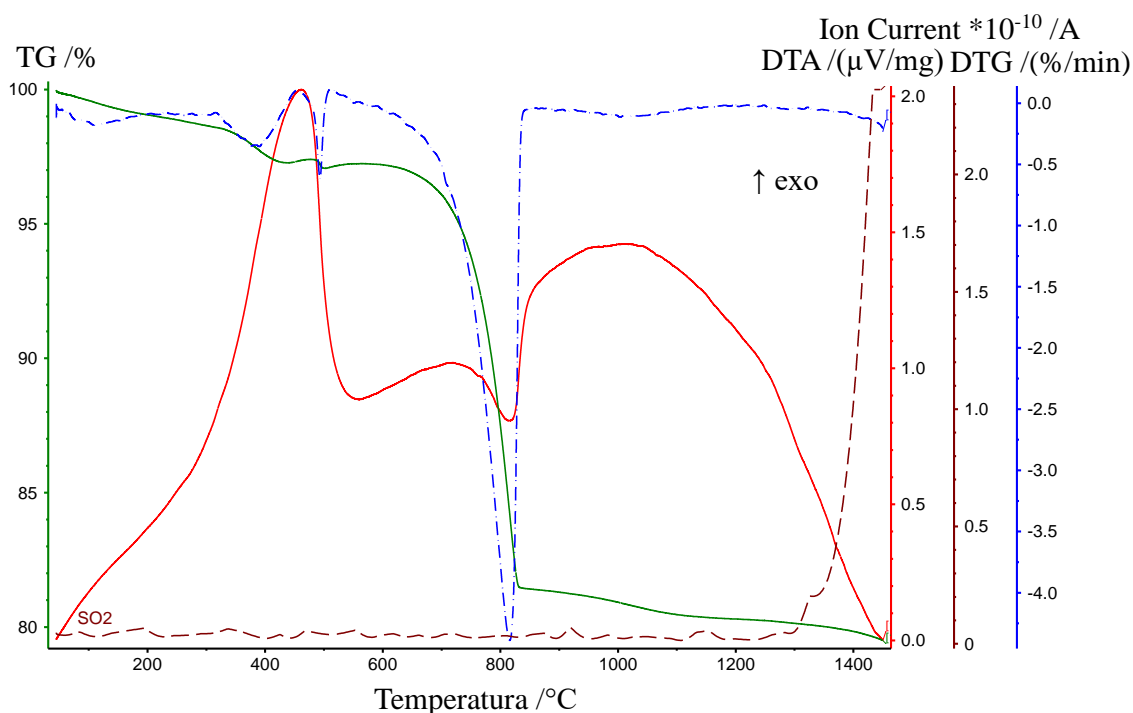
Rys. A6. Wykres zmiany parametru względnej wysokości oraz szerokości, za pomocą których wyznaczono charakterystyczne temperatury topnienia badanego szkła: początek spiekania; koniec spiekania; mięknięcie, dla: a) pomiaru 1; b) pomiaru 2.



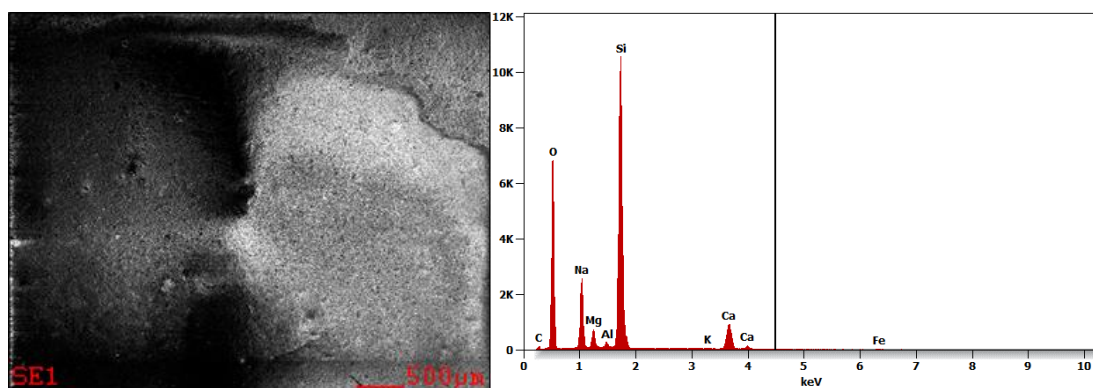
Rys. A7. Wykres zmiany parametru wskaźnika kształtu kuli oraz półkuli, za pomocą których wyznaczono charakterystyczne temperatury topnienia badanego szkła: kuli; półkuli, dla: a) pomiaru 1; b) pomiaru 2.



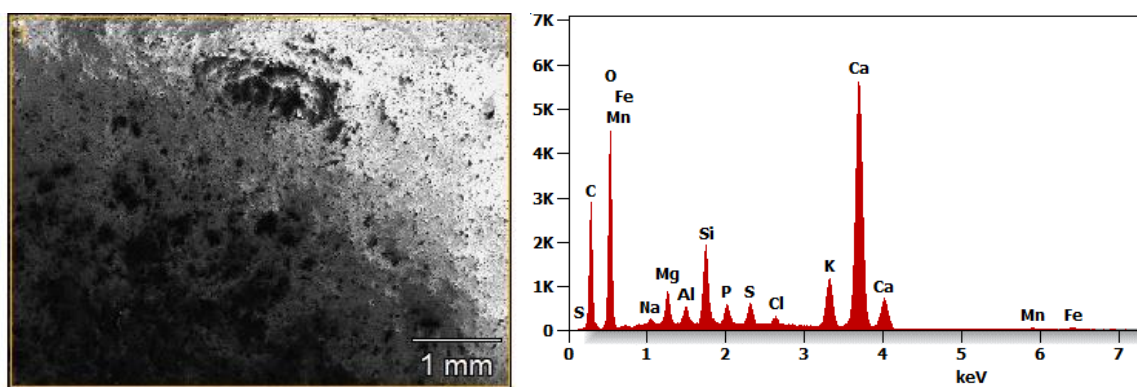
Rys. A8. Krzywe pomiarowe dla wykonanej równoczesnej analizy cieplnej próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej poniżej 45 μm , szybkość nagrzewania próbki wynosiła 10°C/min., badanie wykonane zostało w atmosferze powietrza.



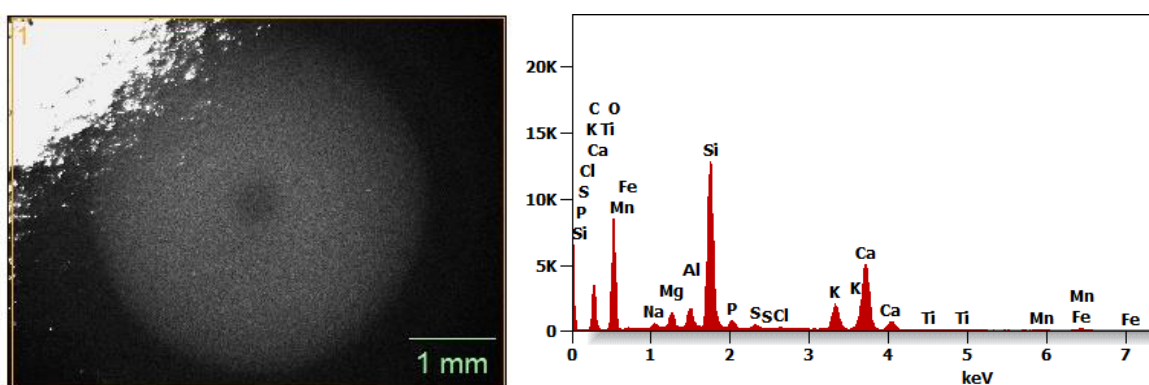
Rys. A9. Krzywe pomiarowe dla wykonanej równoczesnej analizy cieplnej próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej poniżej 45 μm z równoczesną analizą gazów procesowych, szybkość nagrzewania próbki wynosiła 20°C/min., badanie wykonane zostało w atmosferze powietrza.



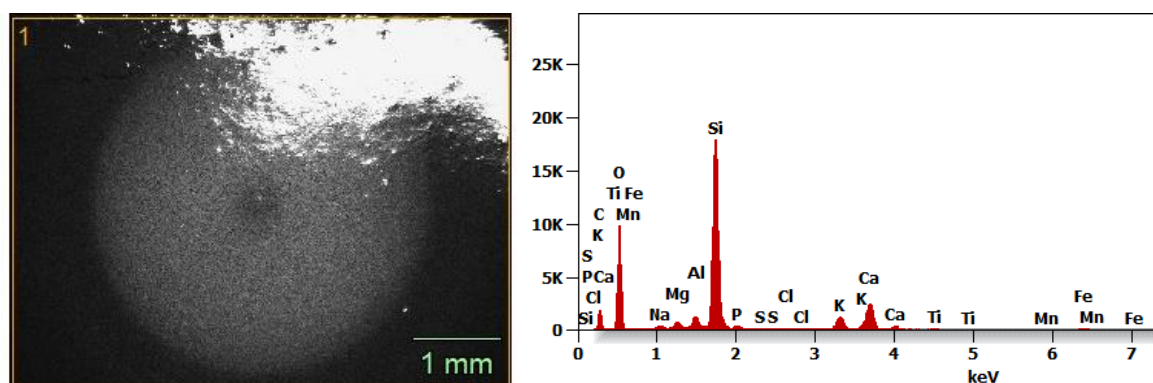
Rys. A10. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla proszku szklanego, powiększenie x100, napięcie przyspieszające 15 kV.



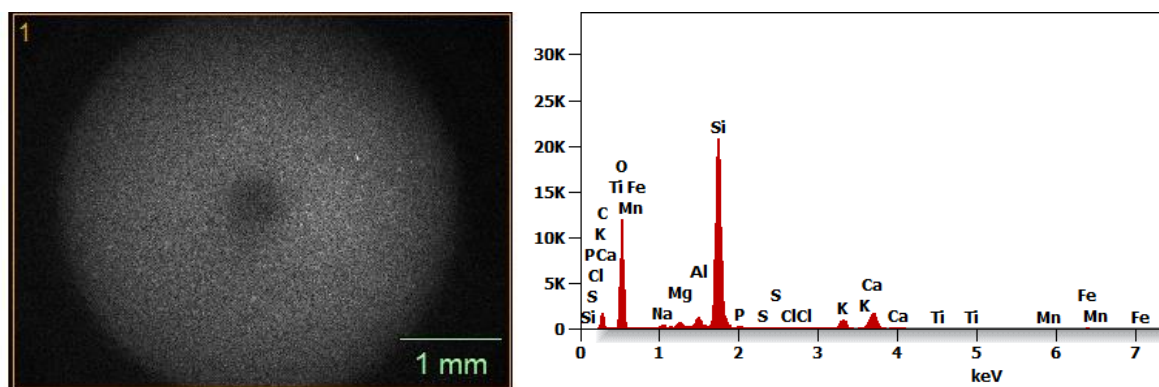
Rys. A11. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 μm, powiększenie x58, napięcie przyspieszające 15 kV.



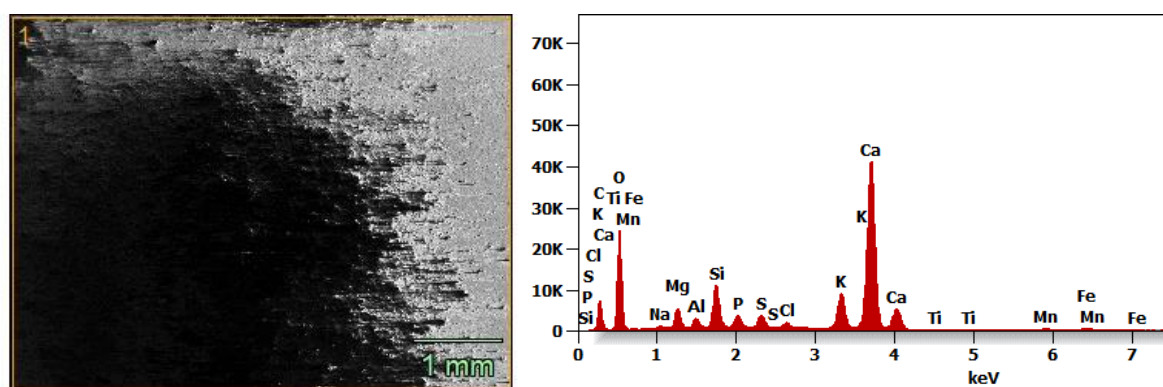
Rys. A12. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji 45 – 100 μm, powiększenie x58, napięcie przyspieszające 15 kV.



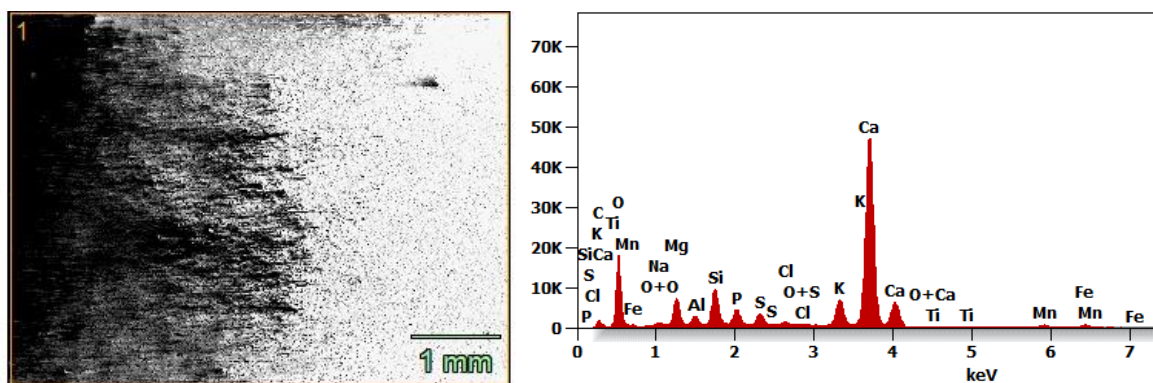
Rys. A13. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji 100 – 200 μm , powiększenie x58, napięcie przyspieszające 15 kV.



Rys. A14. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji 200 – 500 μm , powiększenie x58, napięcie przyspieszające 15 kV.

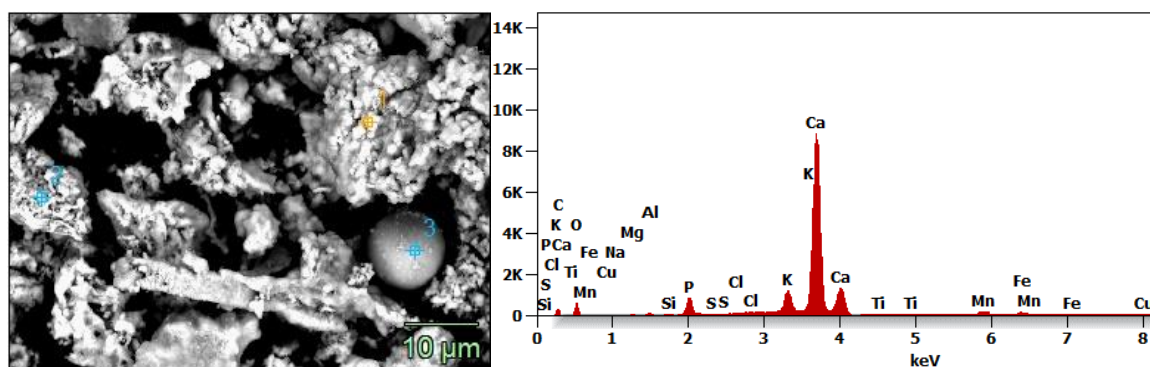


Rys. A15. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 μm obrabianego cieplnie w temperaturze 500°C, powiększenie x58, napięcie przyspieszające 15 kV.



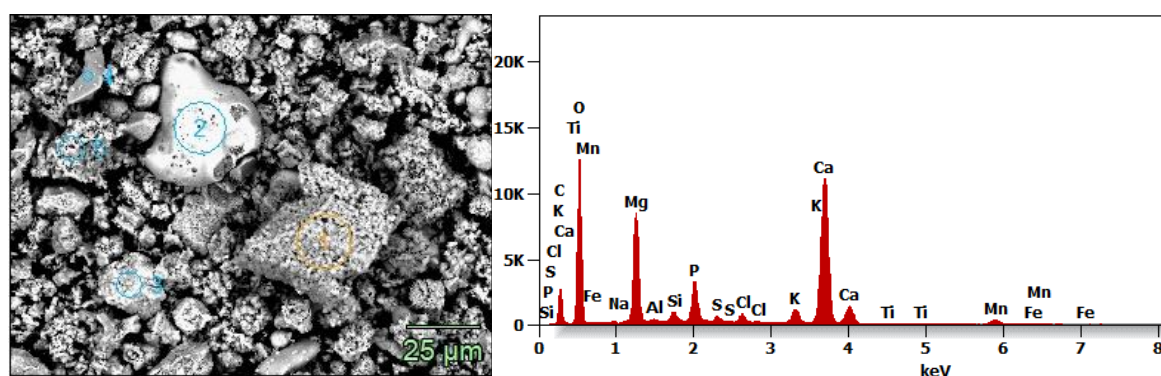
Rys. A16. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 μm obrabianego cieplnie w temperaturze 800°C, powiększenie x58, napięcie przyspieszające 15 kV.

	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu
<i>PB – p45-pt1</i>	8	53,4	-	1,3	0,3	0,5	0,2	0,3	0,2	0,9	33,1	-	1,2	0,7	-
<i>PB – p45-pt2</i>	9,4	57,2	-	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,5	31,4	-	0,1	0,1	-
<i>PB – p45-pt3</i>	1,4	11,9	0,1	0,2	0,3	0,3	3,1	0,1	0,1	5,5	68,3	0,2	3,8	2,3	2,5



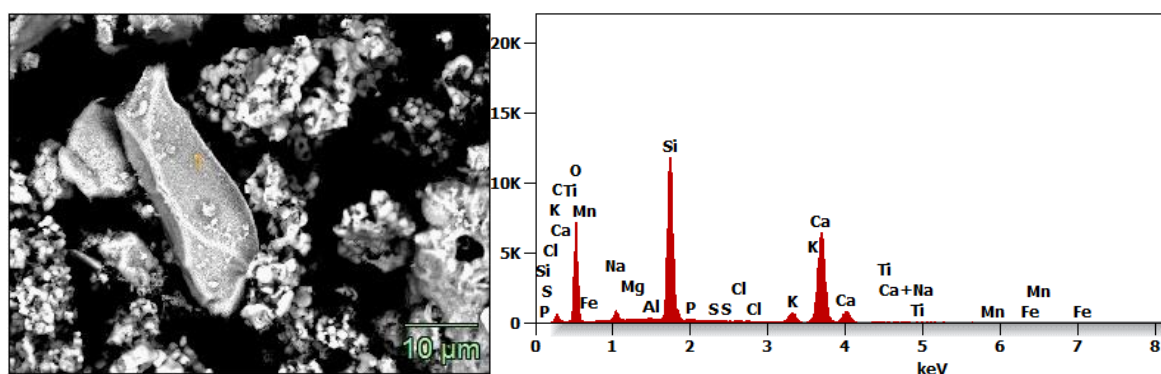
Rys. A17. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 μm , powiększenie x5000, napięcie przyspieszające 15 kV.

	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
<i>PB – p45 5LOI-pt1</i>	4,2	39,7	0,1	0,5	0,2	0,3	0,4	0,4	0,1	1,3	52,3	0	0,1	0,4
<i>PB – p45 5LOI-pt2</i>	3,8	51,6	1,9	1,3	2,1	27,6	0,5	0	0	6,9	2,9	0	0,2	1,2
<i>PB – p45 5LOI-pt3</i>	8,5	53,6	0	0,3	0,1	0,1	0,1	3	0,1	5,7	28,1	0,1	0	0,2
<i>PB – p45 5LOI-pt4</i>	10,2	54,3	0	2,2	2	8	0,9	0,3	0,2	3,9	16,9	0	0,8	0,2
<i>PB – p45 5LOI-pt5</i>	5,4	45,1	0	9,8	0,1	0,9	3,7	0,5	0,8	2	28	0	3,4	0,3

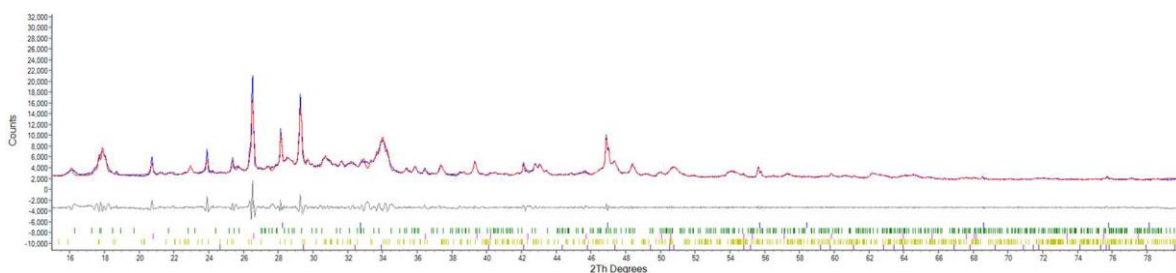


Rys. A18. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 µm, obrabianego cieplnie w temperaturze 500°C, powiększenie x2000, napięcie przyspieszające 15 kV.

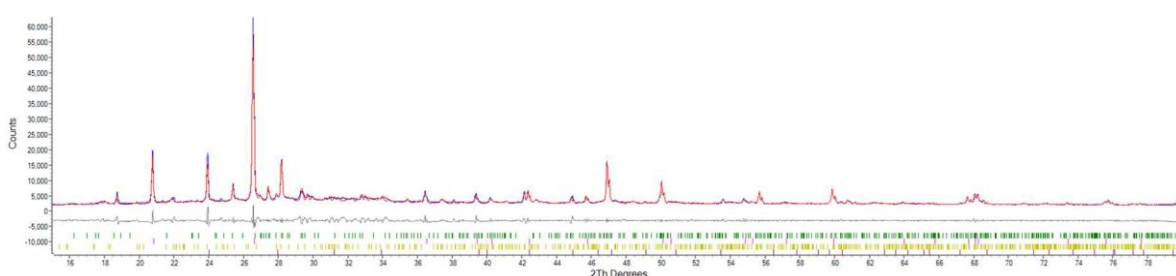
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
<i>PB – p45 8LOI-pt1</i>	3,1	44,3	1,6	0,2	0,2	20,3	0,3	0	0,1	2,4	27,4	0	0	0,2



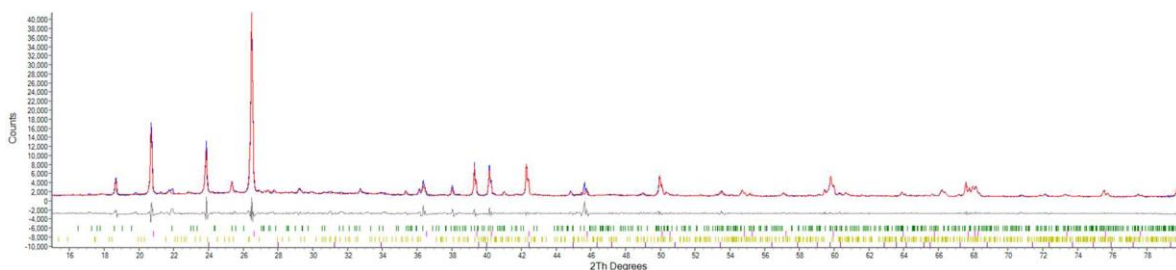
Rys. A19. Obszar analizy EDS oraz uzyskane widmo, dla popiołu lotnego o frakcji poniżej 45 µm, obrabianego cieplnie w temperaturze 800°C, powiększenie x5000, napięcie przyspieszające 15 kV.



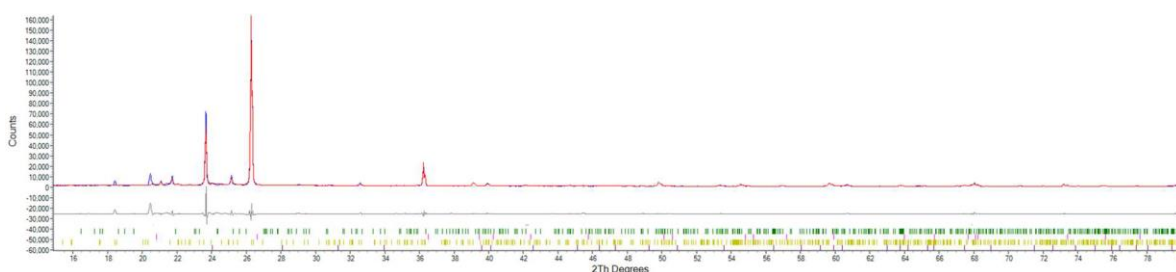
Rys. A20. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej poniżej 45 μm.



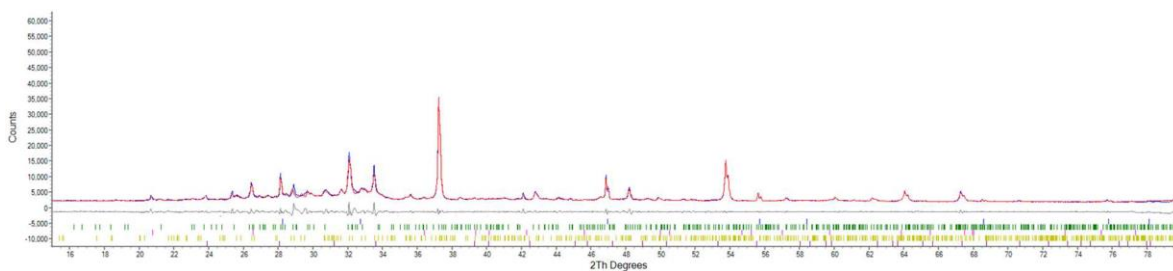
Rys. A21. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej 45/100 μm.



Rys. A22. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej 100/200 μm.

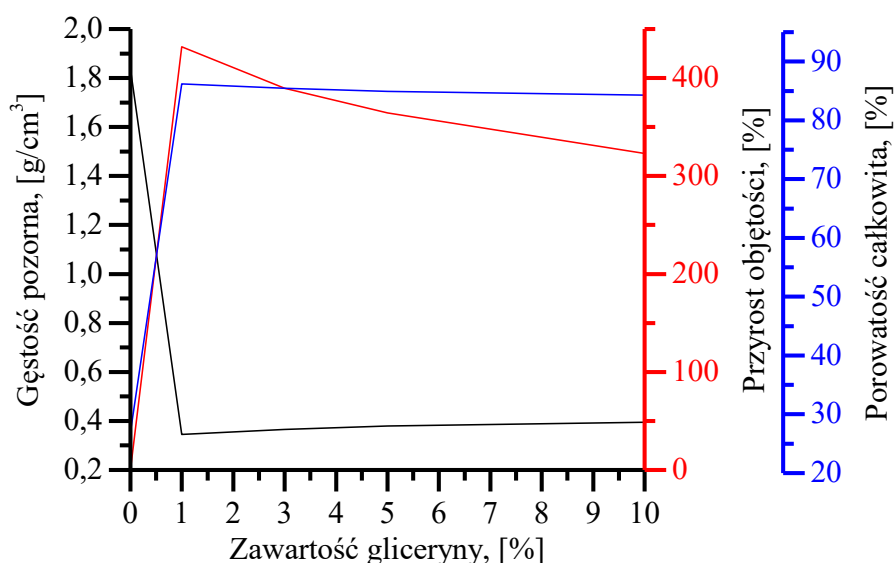


Rys. A23. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej 200/500 μm.



Rys. A24. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki popiołu lotnego o frakcji rozmiarowej poniżej 45 μm , obrabianej cieplnie w temperaturze 800°C.

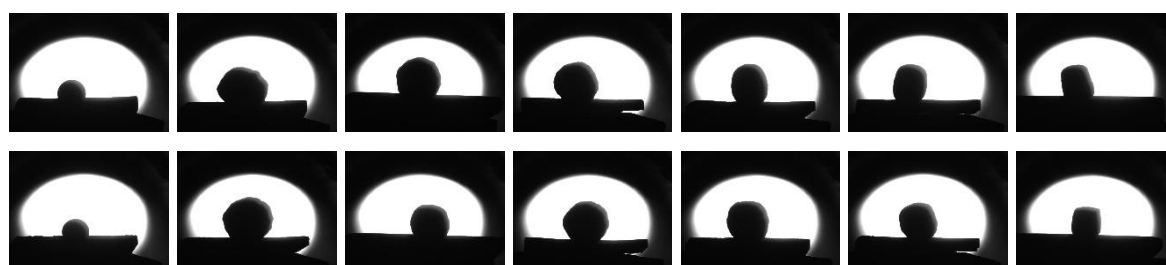
Załącznik B – wpływ proporcji komponentów oraz parametrów obróbki cieplnej na możliwość wytwarzania szkieł spienionych



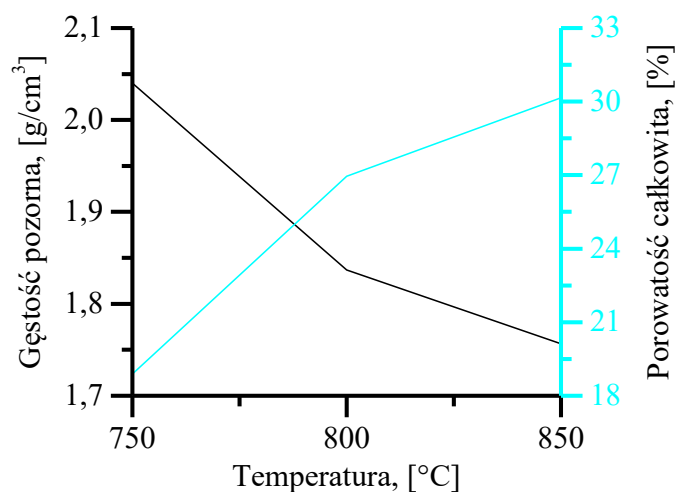
Rys. B1. Wykres przedstawiający zależność między udziałem masowym gliceryny w zestawie przygotowanym do wytworzenia szkła spienionego, względem właściwości finalnych wytworów. Materiały wytworzone poprzez obróbkę cieplną w temperaturze 800°C, gdzie szybkość grzania pieca wynosiła 10°C/min., czas wygrzewania 30 min.

Tabela B1. Zestawienie wyników badań charakterystycznych temperatur topliwości dla przygotowanych zestawów do produkcji szkieł spienionych.

<i>Pomiar próbki, dla temperatury [°C]:</i>	<i>początku spiekania (T_{SP})</i>	<i>końca spiekania (T_{SK})</i>	<i>mięknięcia (T_M)</i>	<i>kuli (T_K)</i>	<i>topnienia (T_T)</i>	<i>płynięcia (T_P)</i>	<i>objętości maks. (V_{MAX})</i>
<i>SO – 1</i>	608	692	727	800	960	1148	927
<i>SO – 2</i>	608	693	727	812	956	1135	930
<i>0SK – 1</i>	613	681	714	848	1007	1111	939
<i>0SK – 2</i>	606	678	713	863	1004	1130	937
<i>1SK – 1</i>	603	677	714	850	1011	1114	931
<i>1SK – 2</i>	616	690	725	866	999	1113	917
<i>3SK – 1</i>	601	676	715	858	1017	1111	930
<i>3SK – 2</i>	606	681	715	899	1039	1107	938
<i>5SK – 1</i>	610	685	721	881	1004	1116	885
<i>5SK – 2</i>	616	678	711	905	1021	1124	904
<i>8SK – 1</i>	609	682	726	861	1041	1129	867
<i>8SK – 2</i>	614	678	715	863	1041	1142	859
<i>10SK – 1</i>	626	690	733	872	1033	1105	843
<i>10SK – 2</i>	602	688	732	856	1047	1129	841



Rys. B2. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego, dla oznaczonej temperatury objętości maksymalnej oraz następujących próbek, dla wykonanych dwóch pomiarów: SO, 0SK, 1SK, 3SK, 5SK, 10SK.



Rys. B3. Wykres przedstawiający wpływ temperatury obróbki cieplnej szkła, obrabianego bez dodatkowych komponentów, na jego właściwości: gęstość pozorną oraz porowatość.

Załącznik C – analiza struktury i właściwości wytworzonych z wybranych zestawów komponentów szkieł spienionych

Tabela C1. Zestawienie średniej wartości gęstości rzeczywistej wytworzonych szkieł spienionych.

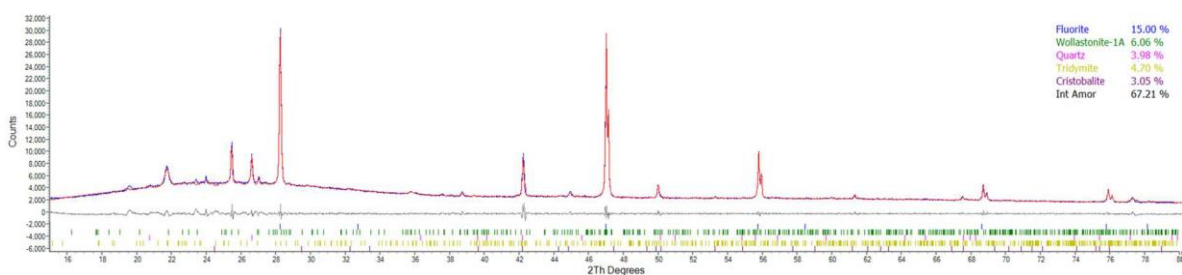
<i>Material</i>	<i>Gęstość rzeczywista [g/cm³]</i>
0SK75	2,517
0SK80	2,515
0SK85	2,519
1SK75	2,529
1SK80	2,526
1SK85	2,538
3SK75	2,529
3SK80	2,534
3SK85	2,545
5SK75	2,544
5SK80	2,548
5SK85	2,562
8SK80	2,579

Tabela C2. Zestawienie wartości gęstości pozo dla próbek przygotowanych do pomiaru porowatości otwartej oraz zamkniętej metodą piknometryczną (1) oraz średniej wartości gęstości pozornej wraz z odchyleniem standardowym i współczynnikiem zmienności, dla próbek przygotowanych do pomiarów właściwości mechanicznych i cieplnych, obliczonej na podstawie 5 próbek (2).

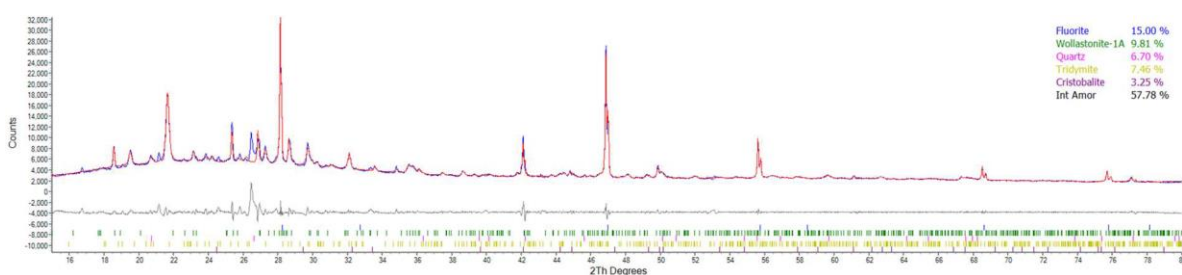
<i>Material</i>	<i>Gęstość pozorna [g/cm³]</i>	<i>Gęstość pozorna [g/cm³]</i>	<i>Odchylenie standardowe [g/cm³]</i>	<i>Współczynnik zmienności [%]</i>
	1	2	2	
<i>OSK75</i>	0,426	0,401	0,014	3,59%
<i>OSK80</i>	0,278	0,274	0,005	1,79%
<i>OSK85</i>	0,251	0,257	0,007	2,63%
<i>ISK75</i>	0,356	0,379	0,02	5,14%
<i>ISK80</i>	0,239	0,25	0,004	1,77%
<i>ISK85</i>	0,213	0,214	0,003	1,32%
<i>3SK75</i>	0,232	0,246	0,013	5,12%
<i>3SK80</i>	0,173	0,159	0,002	1,08%
<i>3SK85</i>	0,147	0,147	0,002	1,23%
<i>5SK75</i>	0,203	0,21	0,006	3,08%
<i>5SK80</i>	0,138	0,149	0,002	1,10%
<i>5SK85</i>	0,125	0,125	0,001	0,94%
<i>8SK80</i>	-	0,243	0,007	2,85%

Tabela C3. Zestawienie wartości porowatości całkowitej, otwartej, zamkniętej dla próbek przygotowanych do pomiarów metodą piknometryczną (1) oraz porowatości całkowitej dla próbek przygotowanych do pomiarów właściwości mechanicznych i cieplnych, obliczonej na podstawie 5 próbek (2).

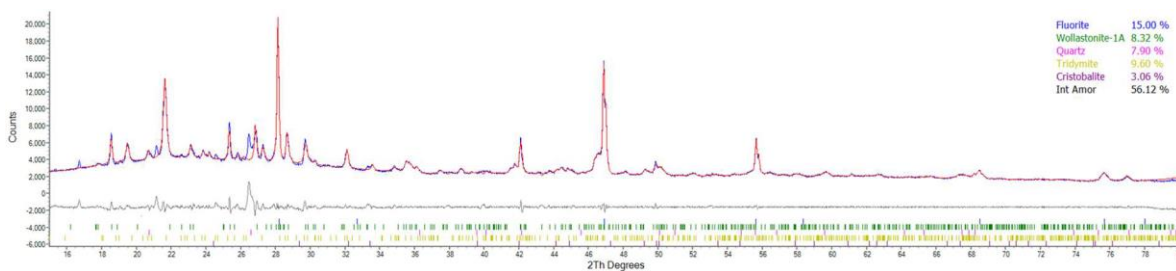
Material	Porowatość całkowita [%]	Otwarta [%]	Zamknięta [%]	Porowatość całkowita [%]	2	
					Odczylenie standardowe 1[%]	Współczynnik zmienności 1[%]
OSK75	83,06	5,64	77,42	84,08	0,57	0,68
OSK80	88,93	85,21	3,72	89,09	0,20	0,22
OSK85	90,05	87,58	2,47	89,78	0,27	0,30
ISK75	85,91	9,97	75,94	85,00	0,77	0,91
ISK80	90,53	85,69	4,84	90,09	0,18	0,19
ISK85	91,6	88,9	2,7	91,55	0,11	0,12
3SK75	90,84	24,81	66,02	90,28	0,50	0,55
3SK80	93,19	87,35	5,84	93,71	0,07	0,07
3SK85	94,22	92,52	1,7	94,23	0,07	0,07
5SK75	92,03	52,55	39,48	91,73	0,25	0,28
5SK80	94,57	89,88	4,69	94,14	0,06	0,07
5SK85	95,14	93,74	1,39	95,13	0,05	0,05
8SK80	-	-	-	90,56	0,27	0,30



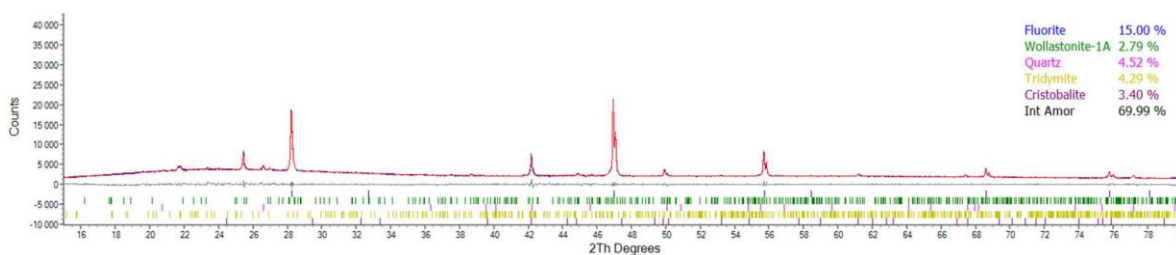
Rys. C1. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki OSK75 wraz z wynikami Rietvelda.



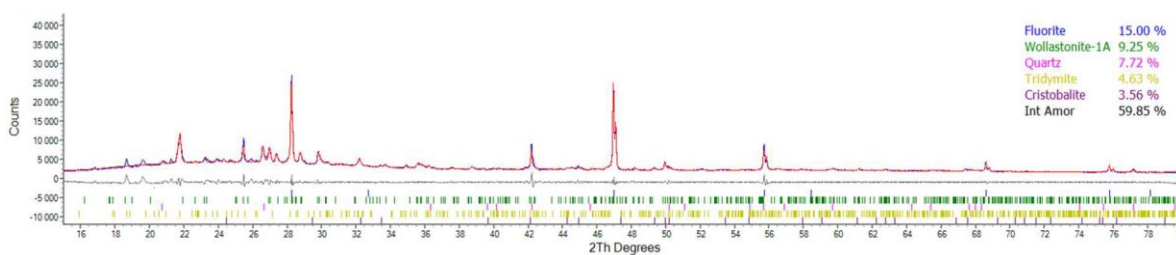
Rys. C2. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki OSK80 wraz z wynikami Rietvelda.



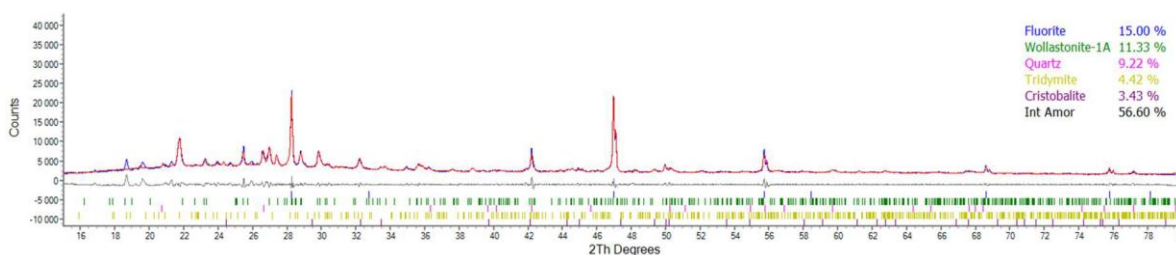
Rys. C3. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki OSK85 wraz z wynikami Rietvelda.



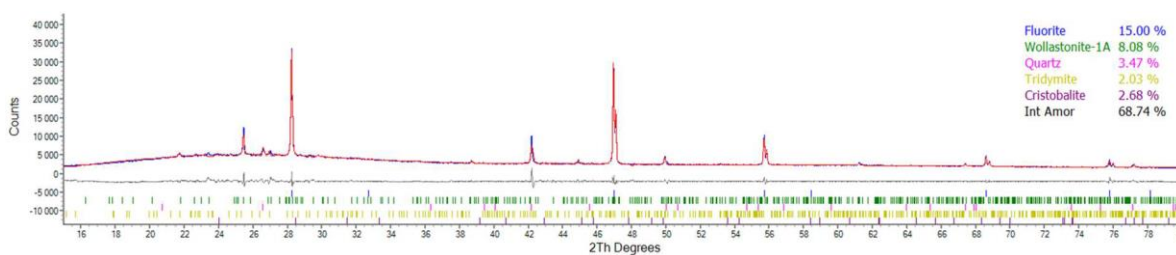
Rys. C4. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 1SK75 wraz z wynikami Rietvelda.



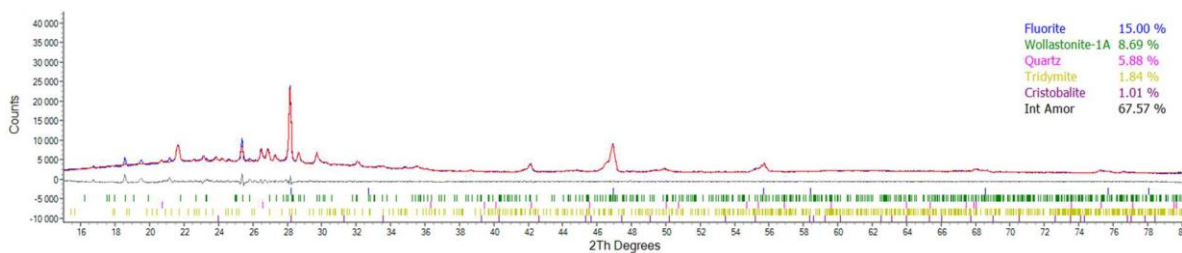
Rys. C5. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 1SK80 wraz z wynikami Rietvelda.



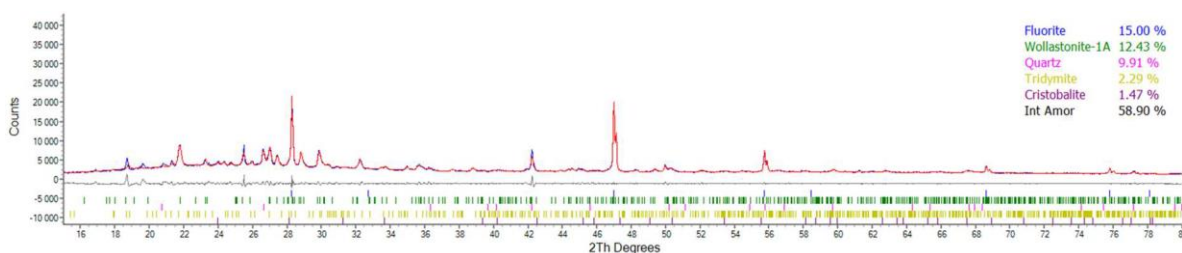
Rys. C6. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 1SK85 wraz z wynikami Rietvelda.



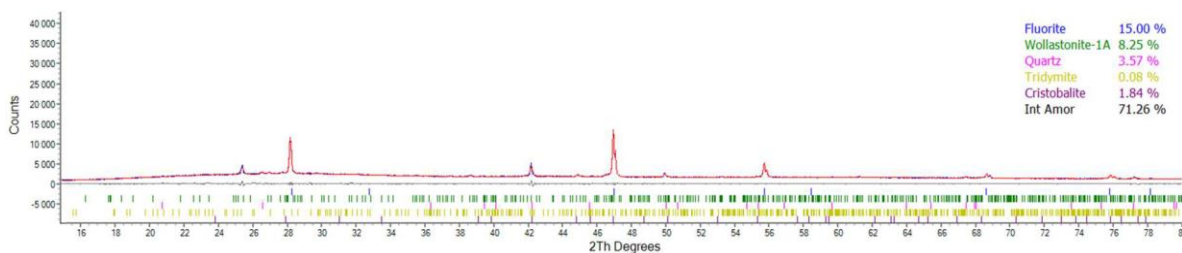
Rys. C7. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 3SK75 wraz z wynikami Rietvelda.



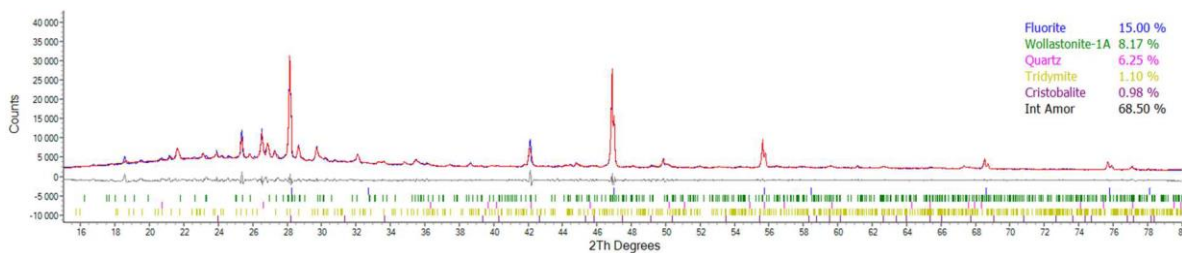
Rys. C8. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 3SK80 wraz z wynikami Rietvelda.



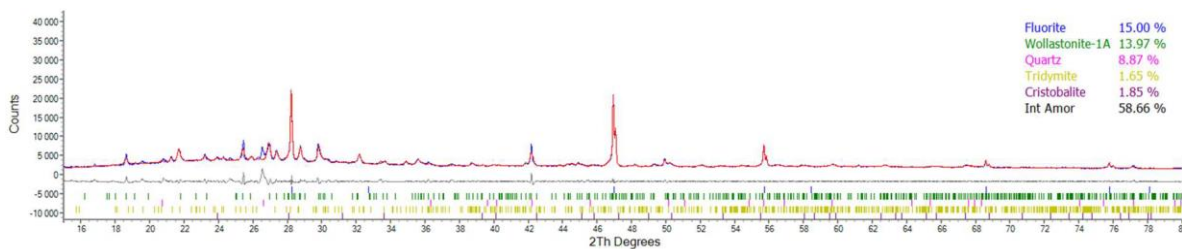
Rys. C9. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 3SK85 wraz z wynikami Rietvelda.



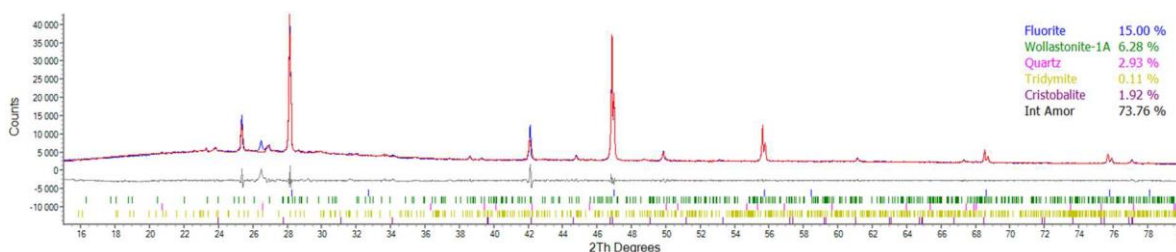
Rys. C10. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 5SK75 wraz z wynikami Rietvelda.



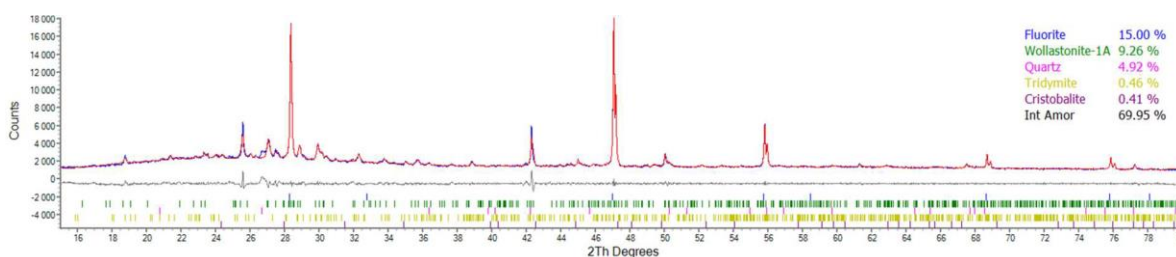
Rys. C11. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 5SK80 wraz z wynikami Rietvelda.



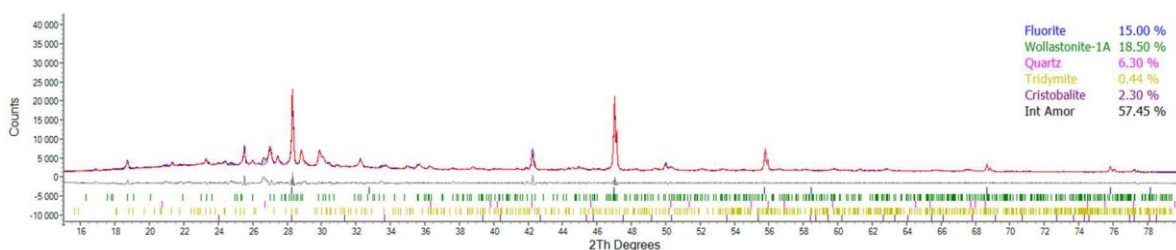
Rys. C12. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 5SK85 wraz z wynikami Rietvelda.



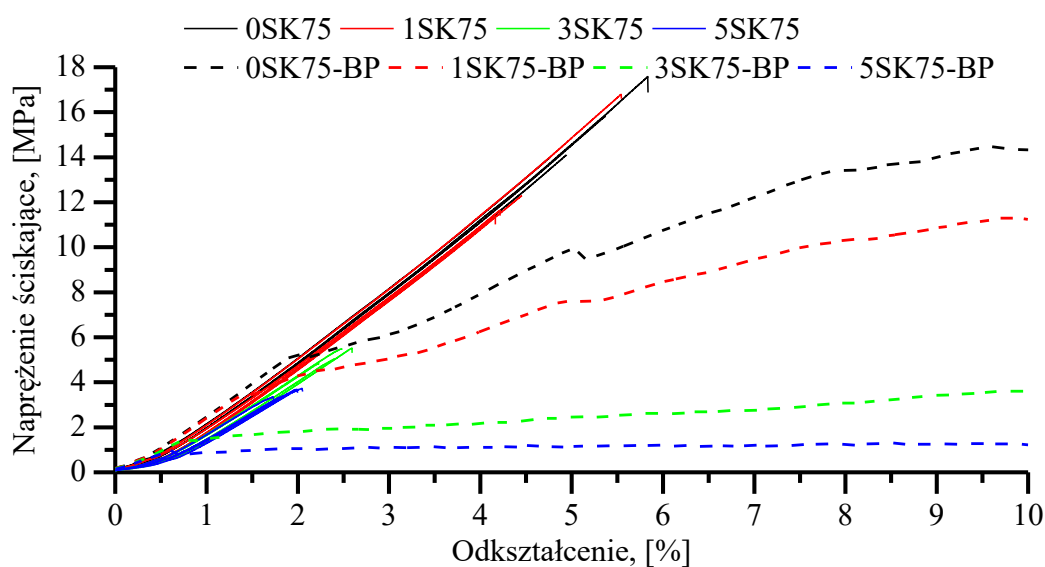
Rys. C13. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 10SK75 wraz z wynikami Rietvelda.



Rys. C14. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 10SK80 wraz z wynikami Rietvelda.

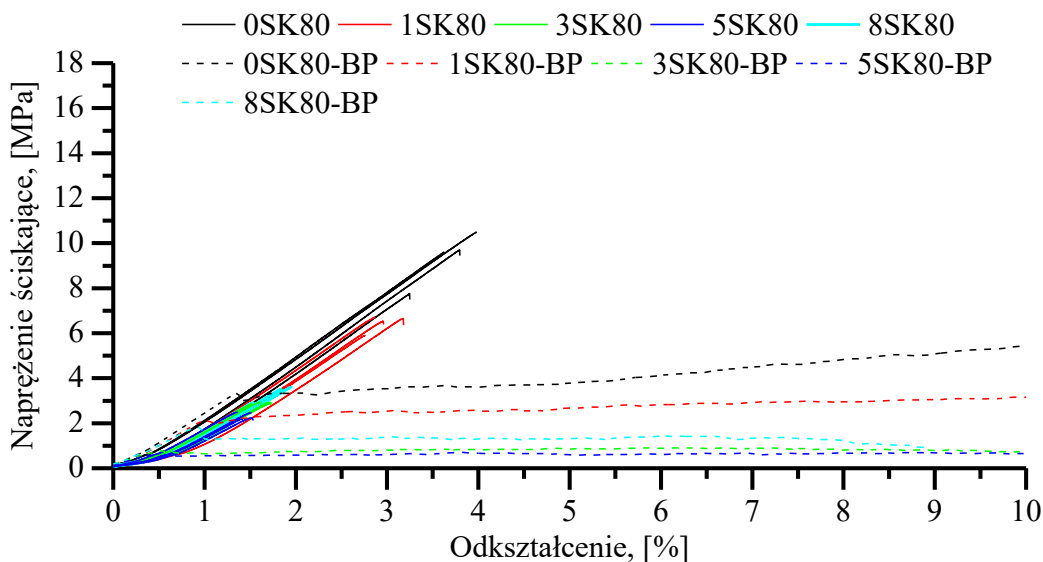


Rys. C15. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 10SK85 wraz z wynikami Rietvelda.

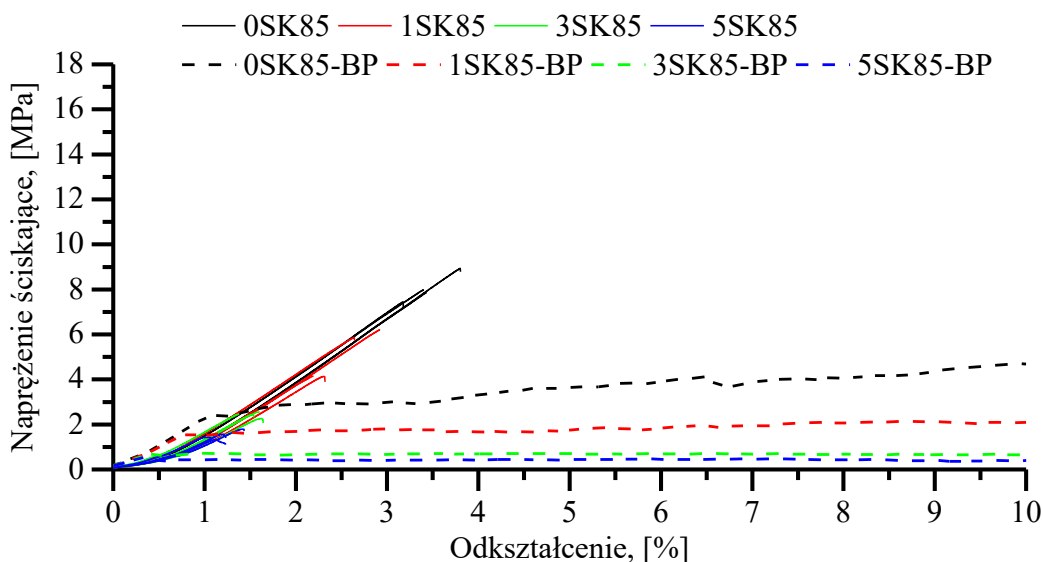


Rys. C16. Wykres przedstawiający krzywe pomiarowe napężenie ściskające – odkształcenie, dla badanych serii próbek xSK75 z wykonaną powłoką oraz dla analogicznych próbek bez

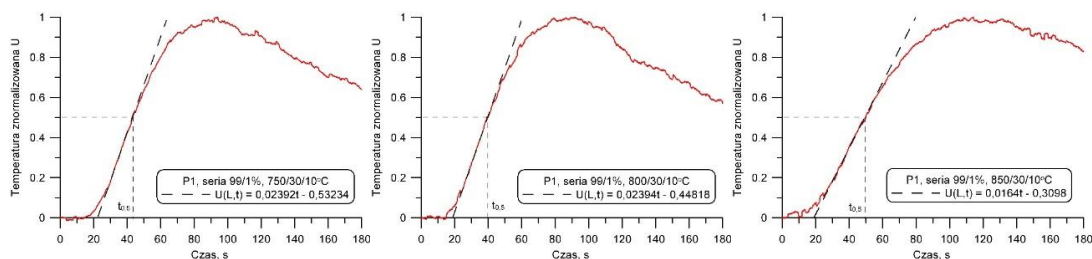
wykonanej powłoki xSK75-BP, gdzie x odnosi się do procentowego udziału masowego popiołu w zestawie komponentów.



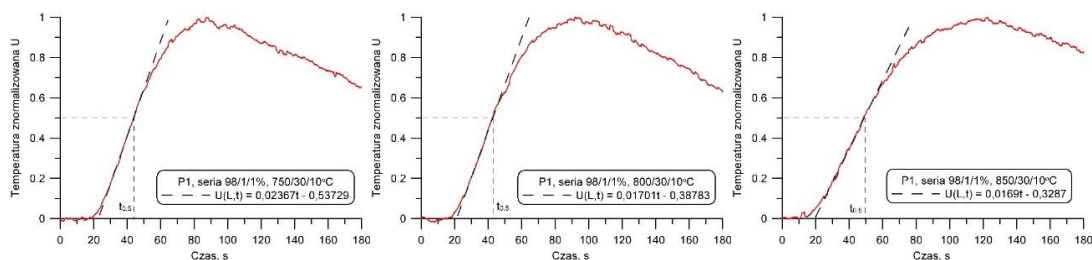
Rys. C17. Wykres przedstawiający krzywe pomiarowe naprężenie ściskające – odkształcenie, dla badanych serii próbek xSK80 z wykonaną powłoką oraz dla analogicznych próbek bez wykonanej powłoki xSK80-BP, gdzie x odnosi się do procentowego udziału masowego popiołu w zestawie komponentów.



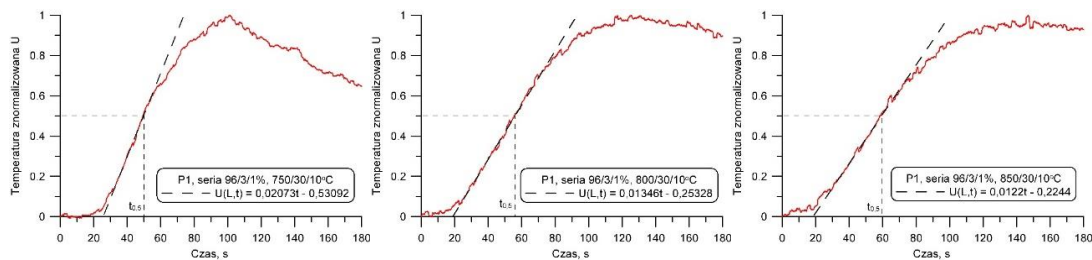
Rys. C18. Wykres przedstawiający krzywe pomiarowe naprężenie ściskające – odkształcenie, dla badanych serii próbek xSK85 z wykonaną powłoką oraz dla analogicznych próbek bez wykonanej powłoki xSK85-BP, gdzie x odnosi się do procentowego udziału masowego popiołu w zestawie komponentów.



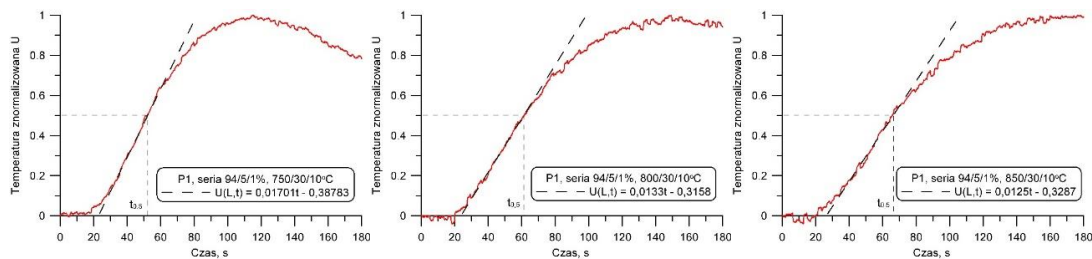
Rys. C19. Wykresy wzrostu temperatury w czasie, dla próbek 0SK75, 0SK80 oraz 0SK85.



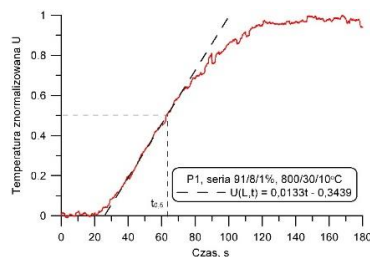
Rys. C20. Wykresy wzrostu temperatury w czasie, dla próbek 1SK75, 1SK80 oraz 1SK85.



Rys. C21. Wykresy wzrostu temperatury w czasie, dla próbek 3SK75, 3SK80 oraz 3SK85.



Rys. C22. Wykresy wzrostu temperatury w czasie, dla próbek 5SK75, 5SK80 oraz 5SK85.



Rys. C23. Wykres wzrostu temperatury w czasie, dla próbki 8SK80.