

Autoreferat

Przedstawiający opis osiągnięć
i dorobku naukowego

Dr inż. Michał Pyzalski

30 czerwca 2024

SPIS TREŚCI

I.	IMIĘ I NAZWISKO	3
II.	POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE.....	3
III.	INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU	3
IV.	OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478)	4
IV.1	TYTUŁ CYKLU PUBLIKACJI – PIERWSZE OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE	4
IV.1.1	SZCZEGÓŁOWA LISTA PUBLIKACJI DO PRZEWODU HABILITACYJNEGO	4
IV.1.2	CEL I KONCEPCJA	5
IV.1.3	WPROWADZENIE	6
IV.1.4	ODPADY BIOLOGICZNE JAKO CZYNNIK RYZYKA NISZCZENIA ZACZYNÓW CEMENTOWYCH ...	7
IV.1.5	SAMOROZPAD – BEZEMISYJNY PROCES PRODUKCJI SPOIWA SPECJANEGO	9
IV.1.6	BADANIA TERMICZNE, SPEKTROSKOPOWE I MECHANICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH	11
IV.1.7	GLINIAN TRÓJWAPNIOWY (C ₃ A) – STUDIUM WSPÓŁWYSTĘPOWANIA W ZWIESINACH Z ODPADÓW BIOLOGICZNYCH	13
IV.1.8	GLINOŻELAZIANY WAPNIA – MODELOWANIE SKŁADU SPOIWA SPECJALNEGO.....	16
IV.1.9	CEMENT YE’ELIMITOWO GLINOWO - WAPNIOWY W INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA	17
IV.1.10	KONCEPCJA SKŁADU SPOIWA SPECJALNEGO - PODSUMOWANIE	20
IV.2	SZCZEGÓŁOWA LISTA UZYSKANYCH PATENTÓW, LICENCJI PRZEMYSŁOWEJ ORAZ ZGŁOSZEŃ PATENTOWYCH - DRUGIE OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE.....	22
IV.2.1	OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ TECHNOLOGICZNYCH	23
IV.3	NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE	27
V.	INFORMACJE O POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘCIACH	28
V.1	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA DO UZYSKANIA STOPNIA DOKTORA	28
V.2	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA	30
VI.	ODBYTE STAŻE NAUKOWE I WSPÓŁPRACA NAUKOWA.....	33
VII.	UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH	34
VIII.	DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA	36
IX.	INFORMACJE O DZIAŁALNOŚCI W ZAKRESIE KSZTAŁCENIA MŁODEJ KADR.....	36
X.	DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA	37
XI.	SYNTETYCZNE PODSUMOWANIE OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH.....	37
XII.	BIBLIOGRAFIA	38

I. IMIĘ I NAZWISKO

Michał Pyzalski

II. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

- **Doktor nauk technicznych** w dyscyplinie **inżynieria chemiczna**, nadany Uchwałą Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH z dnia 27.09.2019 r. Rozprawa doktorska pod tytułem: „*Wpływ warunków syntezy i stosunku molowego Al_2O_3/Fe_2O_3 w glinożelazianach wapnia na proces ich hydratacji*”. Promotor: prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy, AGH.
- Magister technologii chemicznej, specjalność materiały wiążące, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, 2008 r.
- Inżynier technologii chemicznej, specjalność materiały budowlane, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, 2006 r.

III. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU

- **2013 – „obecnie”.** Starszy specjalista naukowo-techniczny, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
- 2010 – 2013. Technolog, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

IV. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478)

1. Pierwszym osiągnięciem naukowym w rozumieniu ustawy, które przedstawiam jako podstawę wystąpienia z wnioskiem o wszczęcie postępowania habilitacyjnego jest cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych. Uzyskane osiągnięcie zostało przedstawione w formie cyklu 7 powiązanych tematycznie artykułów opublikowanych w latach 2021–2024, które łączy wspólna tematyka dotycząca wpływu czynników biologicznych na spoiwa cementowe stosowane w bioenergetyce oraz opracowanie składu spoiwa odpornego na korozję biologiczną z punktu widzenia jego eksploatacji w biogazowniach a w konsekwencji w ekoenergetyce. We wszystkich 7 artykułach jestem autorem lub współautorem tematu i koncepcji badań, wykonawcą zasadniczych eksperymentów oraz brałem istotny udział w tworzeniu publikacji. Prace te mają łączną wartość współczynnika oddziaływania (IF) – 22.4 i punktację MNiSW 910.
2. Drugim osiągnięciem naukowym w rozumieniu ustawy, które przedstawiam jako podstawę wystąpienia z wnioskiem o wszczęcie postępowania habilitacyjnego, jest zrealizowane oryginalne osiągnięcie technologiczne, do którego zaliczam uzyskane patenty, licencje przemysłowe oraz zgłoszenia patentowe. Osiągnięcia technologiczne dotyczą opracowania technologii produkcji cementów specjalnych, w szczególności do zastosowania w ujemnych temperaturach oraz spoiw niewykazujących skurczu. Ponadto przedmiotem zgłoszeń patentowych i licencji są rozwiązania stanowiące kompleksowe technologie utylizacji odpadów przemysłowych, przy jednoczesnym otrzymywaniu pełnowartościowych produktów handlowych stosowanych w inżynierii środowiska oraz w sektorze budownictwa.

IV.1 TYTUŁ CYKLU PUBLIKACJI – PIERWSZE OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE

Badania nad koncepcją składu spoiwa specjalnego odpornego na wpływ czynników biologicznych występujących podczas produkcji biometanu stosowanego w ekoenergetyce

IV.1.1 SZCZEGÓŁOWA LISTA PUBLIKACJI DO PRZEWODU HABILITACYJNEGO

- I. Durczak K., **PYZALSKI M.**, Pilarski K., Brylewski T., Sujak A. *The effect of liquid slurry-enhanced corrosion on the phase composition of selected Portland cement pastes*; Materials 2021, 14, 1707. (IF: 3.748; 140 pkt MNiSW, udział własny 80%)
- II. **PYZALSKI M.**, Dąbek J., Adamczyk A., Bylewski T. *Physicochemical study of the self-disintegration of calcium orthosilicate ($\beta \rightarrow \gamma$) in the presence of the $C_{12}A_7$ aluminate phase*; Materials 2021, 14, 6459. (IF: 3.748; 140 pkt MNiSW, udział własny 85%)
- III. Sujak A., **PYZALSKI M.**, Durczak K., Brylewski T., Murzyn P., Pilarski K. *Studies on cement pastes exposed to water and solutions of biological waste*. Materials 2022, 15, 1931. (IF: 3.4; 140 pkt MNiSW, udział własny 80%)
- IV. **PYZALSKI M.**, Sujak A., Durczak K., Murzyn P., Brylewski T., Sitarz M. *The effect of biological corrosion on the hydration processes of synthetic tricalcium aluminate (C_3A)*, Materials 2023, 16, 2225. (IF: 3.4; 140 pkt MNiSW, udział własny 80%)
- V. **PYZALSKI M.**, Bylewski T., Sujak A., Durczak K. *Changes in the phase composition of calcium aluminoferrites based on the synthesis condition and Al_2O_3/Fe_2O_3 molar ratio*, Materials 2023, 16, 4234. (IF: 3.4; 140 pkt MNiSW, udział własny 85%)
- VI. Durczak K., **PYZALSKI M.**, Bylewski T., Sujak A. *Effect of Variable Synthesis Conditions on the Formation of Ye'elimite-Aluminate-Calcium (YAC) Cement and Its Hydration in the Presence of*

Portland Cement (OPC) and Several Accessory Additives. Materials, 2023, 16(17), 6052 (IF: 3.4; 140 pkt MNiSW, udział własny 90%)

- VII. **PYZALSKI M.** *Study of Biological Media Interactions in Contact with Cement Paste – An Empirical Analysis. Journal of Ecological Engineering. 2024, 25(7), 115-136. (IF: 1.3; 70 pkt MNiSW, udział własny 100%)*

Wszystkie przedstawione do oceny publikacje znajdują się na liście czasopism MNiSW i należą do dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

IV.1.2 CEL I KONCEPCJA

Tematyka prac w zakresie pierwszego osiągnięcia, stanowiąca podstawę postępowania habilitacyjnego, dotyczy badań wpływu czynników biologicznych na właściwości fizykochemiczne specjalnych spoiw cementowych oraz poszczególnych syntetycznych faz klinkierowych, a także ich produktów hydratacji. Celem pracy było opracowanie koncepcji nowego spoiwa specjalnego, które znalazłoby zastosowanie w inżynierii środowiska. Cel ten realizowałem poprzez badania syntetycznych faz klinkierowych oraz syntezę modelowych spoiw specjalnych. Badania eksperymentalne w pierwszej kolejności dotyczyły oznaczania wpływu korozji biologicznej w zaczynach cementowych, a w kolejnym etapie opracowania składu spoiwa specjalnego optymalnego z punktu widzenia inżynierii środowiska, które mogłoby być wykorzystane przy budowie reaktorów w biogazowniach. Reaktory te są narażone na intensywne działanie czynników biologicznych, dlatego opracowanie spoiwa odpornego na takie warunki jest kluczowe zarówno dla inżynierii środowiska, jak i energetyki.

W koncepcji przedstawionego do oceny osiągnięcia naukowego (cykl publikacji P1 – P7 wg spisu w punkcie IV.2.) wyróżnić można dwa obszary. Pierwszy dotyczy wstępnej analizy dostępnych na rynku cementów powszechnego użytku poddanych ekspozycji w roztworach biologicznych. Istotność tej analizy dla inżynierii środowiska można uzasadnić identyfikacją i eliminacją materiałów podatnych na korozję biologiczną, a w konsekwencji tworzeniem bardziej zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska rozwiązań budowlanych.

Drugi obszar osiągnięcia obejmuje tematykę sporządzenia modelowego cementu, na podstawie którego można oszacować, który składnik w cementach powszechnego użytku jest odpowiedzialny za występowanie oraz tworzenie się produktów korozji biologicznej, mogącej prowadzić do dezintegracji matrycy cementowej. Rozwiązanie tego problemu ma istotne znaczenie dla inżynierii środowiska, z uwagi na zwiększenie trwałości materiałów stosowanych w infrastrukturze energetycznej oraz ograniczenie ryzyka wycieków i awarii, które mogą prowadzić do zanieczyszczenia gleby i wód gruntowych.

Badania ukierunkowane na otrzymanie nowoczesnego spoiwa specjalnego, które dzięki modelowaniu jego składu fazowego mogłoby być stosowane w określonych warunkach ekspozycji biologicznej poprzez wyeliminowanie lub ograniczenie w jego składzie fazowym elementów nieodpornych na korozję biologiczną, są kluczowe. W inżynierii środowiska istotny jest również potencjał zastosowań praktycznych takiego spoiwa, którego celem jest zwiększenie niezawodności konstrukcji narażonych na oddziaływanie mikroorganizmów. Ponadto, jego zastosowanie w energetyce, w szczególności w biogazowniach, przyczyni się do zwiększenia trwałości tego typu instalacji, co jest fundamentalne dla rozwoju zrównoważonych źródeł energii.

Tematyka pierwszego osiągnięcia, stanowiąca podstawę postępowania habilitacyjnego, jest ściśle powiązana z inżynierią środowiska, ponieważ koncentruje się na opracowywaniu materiałów budowlanych odpornych na korozję biologiczną. Ma to istotne znaczenie dla trwałości infrastruktury środowiskowej, takiej jak reaktory w biogazowniach, zbiorniki na ścieki oraz instalacje wodno-kanalizacyjne. Odporność na korozję reaktorów do produkcji biometanu jest kluczowa z punktu widzenia energetyki odnawialnej, w której biogazownie odgrywają ważną rolę przy produkcji energii z biomasy. Nie należy wykluczyć również implementacji takich spoiw w górnictwie, ponieważ mogą znaleźć zastosowanie w budowie i utrzymaniu infrastruktury górniczej, gdzie trwałość materiałów w trudnych warunkach eksploatacyjnych (obecności zmineralizowanej wody i mikroorganizmów) jest

istotna. Odporne na korozję spoiwa mogą zwiększyć bezpieczeństwo i wydajność operacji górniczych, minimalizując ryzyko awarii konstrukcji takich jak szyby górnicze czy systemy odwadniające.

IV.1.3 WPROWADZENIE

Mikrobiologiczna fermentacja materii organicznej przy braku dostępu jonów tlenowych nazywana jest fermentacją beztlenową. Głównymi produktami procesów fermentacji beztlenowej są gazy takie jak metan (CH_4), który stanowi około 65% oraz dwutlenek węgla (CO_2), który występuje w ilości ok. 35%. Resztą pozostałości procesu pozyskiwania ekoenergii jest płyn będący efektem ubocznym produkcji biogazu. Poferment to płynna oraz stała frakcja zazwyczaj składająca się z nieulegającej biodegradacji materii organicznej (głównie ligniny pochodzącej z odpadków roślinnych). Stanowi on doskonały nawóz stosowany w przysie rolnym przede wszystkim z uwagi na zawartość związków azotowych a zatem może stanowić pełnowartościowy produkt będący dodatkowym źródłem dochodów [1]. Fermentacja beztlenowa zapewnia efektywne przetwarzanie bioodpadów zmniejszając w ten sposób ostateczną ilość śmieci powstających w przemyśle rolnym, spożywczym czy też zwierzęcym. Powstający w procesach chemicznych biogaz może być wykorzystany do produkcji ciepła, może również znaleźć zastosowanie jako paliwo do produkcji energii elektrycznej.

Powszechną metodą odzyskiwania energii z biogazu jest kogeneracja, która polega na połączeniu produkcji ciepła i energii elektrycznej przez odzysk ciepła spalania w celu przekształcenia go w energię elektryczną [2]. Fermentacja beztlenowa pozwala również zredukować emisję gazów cieplarnianych, przez co pomaga zwiększyć dochody operatorów biogazowni. Ta technologia zrównoważonej produkcji energii została oceniona jako jedna z najbardziej energooszczędnych i przyjaznych dla środowiska rozwiązań w przemyśle energetycznym [3]. W związku z licznymi zaletami produkcja biogazu w drodze fermentacji beztlenowej jest silnie wspierana przez politykę Unii Europejskiej a jej rozwój powinien przyjąć rozmiar globalny, głównie w związku z pozyskiwaniem ekoenergii w drodze wykorzystywania licznych źródeł odpadów organicznych. Biogaz jest końcowym produktem czterech następujących po sobie reakcji chemicznych składających się na proces beztlenowej fermentacji tj.: hydrolizy, kwasogenezy, acetogenezy i metanogenezy [4,5]. Proces fermentacji metanowej prowadzony jest w warunkach mezofilnych, przy zachowaniu optymalnej temperatury wynoszącej około 35°C , co wymaga niskiego zużycia energii na ogrzewanie [6]. W pierwszym etapie procesu reakcja hydrolizy prowadzi do rozkładu złożonych polimerów organicznych (białka, lipidy i węglowodany) na proste rozpuszczalne cząsteczki: aminokwasy, długołańcuchowe kwasy tłuszczowe i cukry. Podczas etapu kwasogenezy związki te są następnie redukowane do krótkich łańcuchowych lotnych kwasów tłuszczowych.

Bakterie octowe rozkładają kwasy organiczne na octan, wodór i dwutlenek węgla. Te trzy związki są ostatecznie spożywane przez archeony metanogenne do produkcji metanu, a także dwutlenku węgla [7-9]. W odczynie (pH) charakterystycznym dla fermentacji beztlenowej dochodzi do rozkładu związków azotowych, takich jak białka i mocznik. Rozkład ich prowadzi do produkcji amoniaku, występującego głównie w postaci jonów amonowych w roztworze [10,11].

Nieodłącznym materiałem do budowy biogazowni jak również budynków rolnych i rolno-przemysłowych jest beton. Realizacja inwestycji przy użyciu betonu wiąże się nie tylko z jego niskim kosztem i łatwością wykonania, ale również z zadowalającą szczelnością powietrzną, wodną oraz dobrą bezwładnością cieplną [12,13]. Betonowe reaktory mają bezpośredni kontakt z fazą ciekłą i gazową fermentujących bioodpadów. Z uwagi na swój skład chemiczny odcieki te mogą prowadzić do korozji betonu [14,15]. W konsekwencji beton, będący w kontakcie z bioodpadami na każdym etapie fermentacji beztlenowej, może ulec zniszczeniu z powodu zarówno czynników chemicznych, jak i biologicznych. Związki chemiczne, na które beton w procesach fermentacji beztlenowej może być narażony to: lotne kwasy tłuszczowe wydalone przez bakterie kwasotwórcze, amon i rozpuszczony CO_2 [13,15]. Lotne kwasy tłuszczowe metabolizowane podczas fermentacji beztlenowej to kwasy organiczne, których sole wapnia są rozpuszczalne w wodzie. Nawet jeśli pH kwasów organicznych jest wyższe niż kwasów mineralnych, efekt buforowy i rozpuszczalność soli organicznych czyni je nie mniej agresywnymi w kontakcie z betonem. Ich atak skutkuje stopniowym rozpadem wszystkich

początkowych produktów hydratacji w zaczynie cementowym [16-18]. Występowanie związków amonu jest immanentnym zjawiskiem podczas fermentacji beztlenowej.

Jon amonowy może reagować z matrycą cementową, co będzie skutkowało rozpuszczaniem się portlandytu oraz może prowadzić do odwadniania faz C-S-H występujących w matrycy zaczynu cementowego [19,20]. Obecność dwutlenku węgla w procesie fermentacji metanowej prowadzi do karbonatyzacji zaczynu cementowego oraz zmiany pH środowiska reakcji hydratacji. W wyniku działania dwutlenku węgla faza portlandytu i C-S-H mogą ulegać rozpuszczeniu i rekrytalizacji do węglanów wapnia [21,22]. Lokalnie proces karbonatyzacji może być korzystny dla betonu poprzez obniżanie porowatości, jednakże w systemach, gdzie beton jest zanurzony w płynach fermentacyjnych bakterie mogą prowadzić do rozpuszczania się związków wapnia, w tym krystalicznych węglanów [22]. Mikroorganizmy mogą koncentrować się na powierzchni materiału [23] i indukować bardzo duże miejscowe stężenia czynników agresywnych, przyspieszając zniszczenia [24]. W tym kontekście beton ulega degradacji, co skutkuje zwiększoną porowatością i prowadzi do większego ryzyka korozji zbrojenia [25]. Brak stosownych zabiegów prewencyjnych może prowadzić do uszkodzenia konstrukcji betonowych, co będzie skutkowało istotnymi kosztami oraz negatywnym wpływem na środowisko naturalne, które może nastąpić w wyniku uszkodzenia bioreaktorów.

Celem cyklu 7 oryginalnych prac naukowych było przede wszystkim ustalenie wpływu działania wodnych zawiesin odpadów biologicznych w postaci gnojowicy świńskiej, pomiotów kur oraz kisonki z kukurydzy na proces hydratacji faz klinkierowych oraz cementu portlandzkiego i opracowanie koncepcji modelowego spoiwa specjalnego, które mogłoby znaleźć zastosowanie w inżynierii środowiska.

IV.1.4 ODPADY BIOLOGICZNE JAKO CZYNNIK RYZYKA NISZCZENIA ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Koncepcja badań zawarta w **pracy I** stanowiąca początek cyklu dotyczącego przedstawionego do oceny osiągnięcia naukowego skupiała się na wytypowaniu dostępnych w Polsce cementów portlandzkich - OPC (**O**rdynary **P**ortland **C**ement), których zastosowanie oraz poddanie ekspozycji w warunkach korozji biologicznej mogłyby zapewnić wykazanie istotnego wpływu reakcji materii żywej na zaczyn cementowy. W tym celu do przeprowadzenia niniejszego eksperymentu ustaliłem, że cementy portlandzkie klasy CEM I 42,5 pozyskane ze wszystkich cementowni zlokalizowanych w Polsce zapewnią niezbędne właściwości do prowadzenia zaplanowanych badań określających ich odporność w reakcji z materią biologiczną. Analiza chemiczna wytypowanych przeze mnie cementów portlandzkich miała zapewnić obecność wystarczających ilości tlenu wapnia oraz dwutlenku krzemu tak, aby w ich składzie fazowym po procesie hydratacji pozostały duże ilości krzemianów wapnia. W procesach hydratacji krzemianów wapnia oprócz faz C-S-H ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) obecny jest również krystaliczny wodorotlenek wapnia, który jest nietrwały w przypadku wystąpienia korozji chemicznej. W składzie tlenkowym zastosowanych cementów w omawianej pracy miała również występować dostateczna ilość tlenu glinu, reagenta odpowiedzialnego za tworzenie się w procesie syntezy wysokotemperaturowej fazy glinianu trójwapniowego. Obecność fazy C_3A w dalszych etapach procesów uwadniania cementu w obecności jonów siarczanowych (występujących w cementach w związku z dodatkiem gipsu dwuwodnego stosowanego, jako regulatora czasu wiązania) prowadziła do powstania również niezwykle „czułej” fazy w przypadku obecności korozji chemicznej tj. ettringitu. Jak wcześniej wspomniałem, do przeprowadzania eksperymentu zastosowałem siedem cementów portlandzkich z różnych rejonów Polski. Wszystkie cementy zostały poddane badaniom wpływu działania wodnego roztworu odpadów biologicznych, w tym wypadku do badań użyłem wodnego roztworu gnojowicy świńskiej.

W celu oznaczenia mechanizmów oraz wpływu procesów ekspozycji cementów na warunki generowane przez obecność odcieków biologicznych wykonałem analizy chemiczne fazy ciekłej, która miała stanowić medium korozji – dla porównania próbki również przetrzymywałem w roztworach wodnych. Wyniki analizy chemicznej wodnych zawiesin gnojowicy świńskiej wykazały występowanie znacznych ilości związków azotu, potasu, fosforu, magnezu oraz wapnia. W próbkach wykryłem również występowanie akcesorycznych związków, w skład, których wchodziły pierwiastki takie jak:

chrom i ołów. Dalsze badania ukierunkowane były na sporządzeniu zaczynów cementowych zgodnie z obowiązującą normą PN-EN-197-1.[26]

Płynne media przed umieszczeniem w nich gotowych próbek poddałem analizie pH. W przypadku wody wartość pH wynosiła 7,4 natomiast wynik pomiaru zawiesiny gnojowicy świńskiej oscylował w granicy 4,65. Zaczyny cementowe poddałem stałej ekspozycji w wodnych zawiesinach gnojowicy świńskiej oraz dla porównania próbki były przetrzymywane w wodzie z ujęcia miejskiego. Badania wpływu wodnych roztworów mediów na zaczyny cementowe zostały wykonane po okresie 6 tygodni. Otrzymane wyniki badań składu fazowego zaczynów cementowych przetrzymywanych w gnojowicy świńskiej w porównaniu z próbkami referencyjnymi dojrzewającymi w wodnych roztworach wykazały zasadnicze różnice.

Składy fazowe zaczynów cementowych (Chełm, Rudniki, Góraźdże, Małogoszcz) przetrzymywanych w odciekach z gnojowicy świńskiej już po 6 tygodniach wykazały występowanie nieznaczących ilości krystalicznego taumazytu [27] oraz nieprzereagowane w procesie hydratacji fazy krzemianów i glinianów wapnia. Z uwagi na zastosowany rodzaj cementu dalsza analiza fazowa wykazała występowanie istotnych zawartości wodorotlenku wapnia, który w wyniku procesów karbonatyzacji uległ rekrystalizacji do fazy węglanu wapnia. Badania półilościowe wykonane metodami XRD oraz analiza termiczna zobrazowały różnice w zawartościach węglanu wapnia w próbkach zanurzonych w gnojowicy świńskiej w porównaniu z preparatami testowanymi w roztworach wodnych. Zjawisko to uprawdopodobniło występowanie ściślejszej zależności pomiędzy warunkami ekspozycji zaczynów cementowych a ilością powstałych związków węglanowych. Dalsze obserwacje wykazały, iż wzrost zawartości węglanów wapnia jest powiązany z procesami beztlenowego oddychania bakterii znajdujących się w składzie odcieków biologicznych. Zjawisko to zostało potwierdzone w obserwacjach zdjęć wykonanych przy użyciu mikroskopu elektronowego. Uzyskane wyniki zobrazowały w badanych mikroobszarach obecność związków węglanowych o różnej morfologii i pokroju kryształów. Analiza wyników pozwoliła wnioskować, iż taki stan rzeczy świadczyć może o występowaniu lokalnych skupisk różnych odmian polimorficznych węglanów wapnia, których zawartość na tym etapie procesu korozji jest zbyt niska, aby badania XRD mogły ją wykazać.

Zestawienie informacji uzyskanych w omawianej pracy pozwoliło na wykazanie występowania rzadkiej, nietypowej i bardzo niebezpiecznej fazy krystalicznej zwanej taumazytem [27].

Konfrontacja danych zamieszczonych w literaturze z badaniami uzyskanym w pracy pozwoliła stwierdzić, że z uwagi na występowanie specyficznych warunków dojrzewania próbek istnieje prawdopodobieństwo utworzenia się faz taumazytu w zaczynach cementowych. Możliwość jednoczesnego oddziaływania czynników korozyjnych, do których należy zaliczyć obecność w roztworze wodnym agresywnych jonów tj. Ca^{2+} , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} i SO_4^{2-} umożliwiła wykazanie słuszności tej tezy. Poszukiwania wyjaśnień potwierdzających teorię skupiły uwagę na obecności jonów węglanowych w składzie zaczynu cementowego, które skojarzono z biologiczną karbonatyzacją zaczynów cementowych eksponowanych w zawiesinach z gnojowicy świńskiej. Zestawienie powyższych faktów wskazało, iż faza krystalicznego taumazytu w zaczynie cementowym będzie również powstawać przy zachowaniu odpowiedniej wilgotności otoczenia, temperatury oraz odpowiedniego pH środowiska reakcji wynoszącej około 10,5. Warunek wynikający z obniżonego pH w przypadku omawianej pracy został zachowany z uwagi na kwaśny odczyn gnojowicy świńskiej. Literaturowe doniesienia wykazały również, iż największa intensywność procesu tworzenia się taumazytu obserwowana jest w zakresie temperatur $0\div 5^\circ\text{C}$, wówczas taumazyt powstaje w wyniku bezpośredniej reakcji uwodnionych krzemianów wapnia (C-S-H) oraz węglanu i siarczanu wapnia. W prezentowanym przypadku nie wykluczono również możliwości tworzenia się powyższej fazy na drodze woodfordytowej (woodfordyt jest roztworem stałym ettringitu i taumazytu), której mechanizm polega na stopniowej zmianie składu woodfordytu poprzez wzbogacanie go w taumazyt kosztem ettringitu. Substratami we wskazanej reakcji prowadzącej do powstania taumazytu są w tym przypadku obecne w zaczynie fazy C-S-H oraz utworzony wcześniej ettringit, węglan wapnia, i woda [28]. O sposobie tworzenia się taumazytu decyduje głównie skład fazowy i chemiczny zaczynu cementowego [29].

IV.1.5 SAMOROZPAD – BEZEMISYJNY PROCES PRODUKCJI SPOIWA SPECJALNEGO

Wyniki otrzymane w pracy I wskazały kierunek dalszych badań, których celem było rozpoczęcie projektowania samodzielnego spoiwa lub dodatku specjalnego do cementu, które byłoby odporne na działania czynników biologicznych lub nadawałoby cementom oczekiwane cechy trwałości w tego typu warunkach eksploatacji. Projektowane spoiwo w założeniach badawczych powinno zachować odporność fizyczną i chemiczną w warunkach kontaktu z mediami agresywnymi a w konsekwencji spełniać główny cel znajdując również zastosowanie w ekoenergetyce. Mając na uwadze kierunek technologiczny przedsięwzięcia badawczego w postaci opracowania spoiwa specjalnego mogącego mieć zastosowanie w szeroko rozumianej ekoenergetyce i inżynierii środowiska w **pracy II** badania skupiłem na zrealizowaniu eksperymentu polegającego na syntezie specjalnego aktywnego dodatku, który mógłby sprostać wymaganiom stawianym przez specyficzne warunki ekspozycji zaczynów cementowych w wodnych zawiesinach odpadów biologicznych. Wieloletnie doświadczenie w pracy związanej z projektowaniem spoiw specjalnych ukierunkowały badania nad możliwością wykorzystywania krystalochemicznych zjawisk procesu polimorficznego samorozpadu ortokrzemianu wapnia. Proces samoistnego rozpadu C_2S jest efektem przejścia odmiany polimorficznej β w odmianę γ . Odpowiednio zestawione i skorygowane surowce (np. odpadowe) poddaje się obróbce termicznej, w trakcie, której uzyskane spieki ulegają samorozpadowi a w wyniku tego procesu powstaje proszek o bardzo dużym rozwinięciu powierzchni właściwej sięgającej wartości około $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blana. Poprzez odpowiednie modelowanie składu tlenkowego oraz fazowego spieku samorozpadowego w założeniu planowałem uzyskanie spoiwa lub dodatku odpornego na korozję biologiczną przy jednoczesnym wykorzystaniu efektu samomielenia, jako aspektu wpływającego na ochronę środowiska poprzez wyeliminowanie energochłonnego procesu rozdrabniania.

Zagadnienia związane z odpornością faz glinianowo - wapniowych na zjawiska agresji chemicznej są w literaturze powszechnie opisywane, jednakże koszt ich produkcji wciąż staje na przeszkodzie w ich powszechnym stosowaniu. W pracy przedstawiłem możliwość wykorzystania odpornych na korozję faz glinianowo-wapniowych w kombinacji z ortokrzemianem wapnia przy zachowaniu ekonomiki i rozsądnego stosunku kosztów do uzyskiwanych korzyści. Wykazałem również, iż termiczna obróbka zestawu surowcowego oraz zmienna zawartość faz glinianowych sprzyja powstawaniu znacznej ilości fazy ciekłej składającej się głównie ze stopionych glinianów wapnia. Występowanie fazy ciekłej w zasadniczy sposób wpływa na szybkość syntezy C_2S , obniżenie temperatury syntezy oraz na dynamikę przemiany polimorficznej β w γ - C_2S podczas chłodzenia, co w konsekwencji wpływa na szybkość i wydajność samorozpadu spieku [30]. Ukryte inteligentne właściwości γ ortokrzemianu wapnia uwzględniające również obniżoną temperaturę jego syntezy oraz proces samomielenia się stopów wskazały, że jest to ciekawy kierunek opracowania specjalnego dodatku do OPC (**O**rdynary **P**ortland **C**ement) lub osobnego spoiwa specjalnego mogącego sprostać potrzebom stawianym przez inżynierię środowiska a w konsekwencji bioenergetykę [31].

Aby w pełni przedstawić koncepcje pracy II w pierwszej kolejności przybliżę fenomen samego zjawiska. Należy zwrócić uwagę, że podczas chłodzenia zsyntezowanego spieku, o szybkości procesu przemiany polimorficznej β w γ - C_2S decyduje dynamika tworzenia się zarodków krystalizacji nowych faz jak również szybkość wzrostu tych zarodków [32]. Proces tworzenia się zarodków krystalizacji fazy C_2S przebiega zazwyczaj wolno i zależy głównie od środowiska reakcji, podczas gdy wzrost zarodków jest procesem stosunkowo szybkim [33]. Dotychczasowe badania wskazywały, że na przebieg procesu przemiany β w γ - C_2S zasadniczy wpływ wywiera wielkość kryształów fazy β - C_2S [34]. Badania sygnalizują również, że wielkość kryształów fazy β - C_2S nie przekraczająca $5 \mu\text{m}$ uniemożliwia tworzenie się fazy γ - C_2S . W tych okolicznościach zazwyczaj powstaje metatrwała odmiana β - C_2S , która uniemożliwia przebieg procesu samorozpadu [35]. Kryształy ortokrzemianu wapnia o rozmiarach $30 \mu\text{m}$ zawierają inkluzje γ - C_2S , które sprzyjają rozpadowi. Badania wykazały także widoczną zależność pomiędzy stopniem spiekania a procesem przemiany fazy β w γ - C_2S [36]. Reakcja przemiany β w γ - C_2S nie zachodzi w przypadku syntezy poniżej temperatury 1425°C . Zjawisko to tłumaczy się występowaniem „wolnych” przestrzeni ograniczających możliwość wzrostu drobnych kryształów fazy β - C_2S , a w związku z tym tworzenia się zarodków γ - C_2S w kryształach β - C_2S [37]. Poprzez odpowiedni

dobór warunków syntezy lub w wyniku wprowadzenia dodatku stabilizującego można otrzymać nietrwałe w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia odmiany polimorficzne C_2S [38].

W pracy II przedstawiłem i określiłem wpływ stosunku faz krystalicznych $C_2S/C_{12}A_7$ w spiekach oraz ilości stopu fazy glinianowej na szybkość procesu samoistnego rozpadu. W celu wyznaczenia stosunku ilościowego $C_2S/C_{12}A_7$ próbki zostały poddane analizie termicznej. Na podstawie tej analizy wyznaczyłem temperatury występowania poszczególnych efektów cieplnych zachodzących podczas ogrzewania i studzenia próbek. Oznaczyłem również ilości ciepła pobranego lub wydzielanego podczas procesów fizykochemicznych zachodzących przy ogrzewaniu i chłodzeniu badanych próbek. Do badań zastosowałem metodę wysokotemperaturowej kalymetrii. Proces obróbki termicznej prowadziłem w atmosferze gazu obojętnego - argonu przy stałej szybkości przyrostu temperatury wynoszącej $5^{\circ}C/min$. Uzupelnieniem metod badawczych była analiza dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), na podstawie, której określiłem jakościowy i ilościowy skład fazowy spieków samorozpadowych. Metodę tę stosowałem również w przypadku badań określających szybkość syntezy próbek charakteryzujących się zmiennym stosunkiem ilościowym $C_2S/C_{12}A_7$ w spiekach. W przeprowadzonych badaniach nad wpływem ilości $C_{12}A_7$ na polimorficzną przemianę ortokrzemianu wapnia w spiekach wykazałem, że wzrost zawartości fazy $C_{12}A_7$ wywołuje spadek temperatury przemiany fazy α'_L w fazę β , jak również przemiany β w $\gamma-C_2S$. Całkowitą stabilizację odmiany $\beta-C_2S$ uzyskałem w przypadku próbki zawierającej 80% fazy $C_{12}A_7$. Natomiast obecność 60% $C_{12}A_7$ doprowadziła w próbce do całkowitego zaniku efektu przemiany α'_L w $\beta-C_2S$. Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują również na występowanie zjawiska zaniku przemian polimorficznych zachodzących podczas chłodzenia w zakresie temperatur $1450-450^{\circ}C$ z uwagi na dominujący udział fazy $C_{12}A_7$.

Analiza średnich szybkości przemian polimorficznych pozwoliła mi na stwierdzenie, że wraz ze wzrostem ilości fazy glinianowej następuje stopniowe zmniejszenie szybkości tych procesów. W przypadku natomiast udziału fazy $C_{12}A_7$ do około 60% szybkość przemiany fazy β w $\gamma-C_2S$ ulega znacznemu przyspieszeniu. Z porównania szybkości przemiany polimorficznej ortokrzemianu wapnia β w γ z spiekami zawierającą 60% fazy glinianowej wynika czterokrotny wzrost szybkości tego procesu. Istotny wpływ na przebieg przemiany fazowej β w $\gamma-C_2S$ w obecności fazy $C_{12}A_7$ wywiera szybkość chłodzenia otrzymanych spieków. Chłodzenie preparatów z szybkością $5^{\circ}C/min$ pozwoliło mi stwierdzić, że efekt całkowitego zahamowania samorozpadu w wyniku obecności fazy glinianowej ma miejsce w przypadku próbek zawierającego 20% C_2S i 80% $C_{12}A_7$. W dalszych badaniach wykazałem, że wzrost szybkości studzenia zestawów prowadzi do spadku temperatury przemiany β w $\gamma-C_2S$.

Wzrost zawartości fazy $C_{12}A_7$ ma również konsekwencje w wynikach analiz składu ziarnowego próbek. Pyły zawierające od 30% do 50% fazy $C_{12}A_7$ charakteryzowały się ponad 70% udziałem ziaren mniejszych od $30\ \mu m$. Wzrost ilości fazy glinianowej od 50% do 80% wpływa na przyspieszenie procesu polimorficznej przemiany β w $\gamma-C_2S$, co skutkuje wzrostem zawartości frakcji ziaren o rozmiarach powyżej $30\ \mu m$. Podobny efekt uzyskałem w przypadku odpowiednio dobranej szybkości chłodzenia spieków. Obecność fazy $C_{12}A_7$ przyspiesza proces przemiany polimorficznej β w $\gamma-C_2S$. W przypadku wyższego stosunku fazy glinianowej do fazy krzemianowej lub przy gwałtownym chłodzeniu można zahamować proces samorozpadu. Otrzymane wyniki badań pozwoliły mi wnioskować, że optymalny stosunek faz w spieku, przy którym można osiągnąć całkowity samorozpad wynosi 70% C_2S / 30% $C_{12}A_7$. Wskazany stosunek ilościowy pozwolił mi osiągnąć najbardziej zadowalające wyniki dotyczące temperatury chłodzenia zestawów w celu osiągnięcia pełnego samorozpadu oraz bardzo dobre wartości składu ziarnowego wskazujące na duże jego zdyspergowanie. Bardzo interesujące głównie z uwagi na udział procentowy poszczególnych składników krystalicznych był zestaw 40% C_2S / 60% $C_{12}A_7$ jednakże wskazany stosunek osiągnąłem tylko w przypadku powolnego chłodzenia spieku tj. $5^{\circ}C/min$. Otrzymane proszki, w składzie, których znajduje się gamma-ortokrzemian wapnia oraz glinian wapnia, które występują w różnych proporcjach stanowią bardzo ciekawy dodatek do cementów portlandzkich. Dostępne badania opisujące odporność glinianów wapnia, które występują w cementach CAC (Calcium Aluminate Cement) w toku powyższej pracy pozwoli zaprojektować i podać propozycję hybrydowego układu, który łączyłby aspekt wykorzystania efektu samorozpadu (procesu samo mielenia) do produkcji cementu specjalnego.

IV.1.6 BADANIA TERMICZNE, SPEKTROSKOPOWE I MECHANICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Konsekwencją przeprowadzonych dotychczas eksperymentów w zakresie omawianej tematyki było uzupełnienie wyników otrzymanych w pracy I o dokładniejszą analizę fizykochemiczną zaczynów cementowych. W **pracy III** zaprezentowałem analizę siedmiu cementów portlandzkich tej samej klasy tj. CEM I 42,5 różniących się dynamiką przyrostu wytrzymałości wczesnej, którą określają następujące symbole tj.; „N” i „R”. Rozwinięcie przedstawionych skrótów w zależności od zastosowanego symbolu oznacza „Norlam” i „Rapid”. Przedstawione angielskie nazwy znajdują swoje uzasadnienie w posiadanych właściwościach fizykochemicznych charakteryzujących zastosowane cementy, a w szczególności symbol „R” oznacza cement posiadający szybką wytrzymałość początkową (> 20 MPa po 2 dniach) z kolei symbol „N” wskazuje cement o normalnej wytrzymałości początkowej (> 10 MPa po 2 dniach) [26].

Wszystkie zastosowane przeze mnie w tej pracy cementy z pominięciem spoiw pochodzących z cementowni „Chełm” oraz „Ożarów” posiadały symbol „R”. W pracy przedstawiłem analizę składu fazowego próbek zaczynów cementowych przetrzymywanych w warunkach naturalnych tj. w wodzie miejskiej oraz w warunkach ekspozycji w gnojowicy świńskiej zapewniającej aktywne środowisko agresji biologicznej w stosunku do zaczynu cementowego. Próbkę poddane analizie były sezonowane przez okres 10 miesięcy w płynnych zawiesinach. Szczegółowe parametry związane z analizą chemiczną mediów przedstawiłem w pracy I.

Wyniki badań składu fazowego uzyskane po 304 dniach przetrzymywania próbek w różnych środowiskach wykazały, że oprócz występowania pików dyfrakcyjnych świadczących o obecności faz krystalicznych, w materiałach można było zaobserwować również charakterystyczne podniesienia tła dyfraktogramów w zakresie kątów $25-40^\circ 2\theta$, co sugeruje istnienie amorficznej struktury. Podniesienie tła dyfrakcyjnego mogło być spowodowane również rosnącą zawartością pseudo-krystalicznych uwodnionych krzemianów wapnia (C-S-H). Niemniej jednak, nie można było wykluczyć wpływu materii organicznej na ogólny obraz uzyskanych przebiegów XRD.

Refleksy dyfrakcyjne, które początkowo były zauważalne, pochodziły od krystalicznego portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz kalcytu CaCO_3 i występowały zarówno w próbkach referencyjnych, jak i tych poddanych korozji biologicznej. Jednakże, w zależności od zastosowanych warunków ekspozycji zaczynów cementowych, na dyfraktogramach widoczne były wyraźne zmiany we względnych intensywnościach refleksów pochodzących od tych faz, co potwierdzało zmienny stosunek ułamka masowego portlandytu do kalcytu. W próbkach zanurzonych w gnojowicy świńskiej zaobserwowałem wyraźny spadek intensywności refleksów przypisywanych fazie portlandytu, przy jednoczesnym wzroście pików charakterystycznych dla kalcytu. Te zmiany w refleksach wskazywały na reakcję między wodorotlenkiem wapnia a dwutlenkiem węgla, który był wydzielany przez bakterie podczas oddychania beztlenowego. W trakcie tego fizjologiczno-fizykochemicznego procesu występował efekt synergii z udziałem materii nieorganicznej (cement) oraz żywej (bakterie).

Podniesienie tła widoczne na dyfraktogramach w próbkach poddanych ekspozycji w warunkach zawiesin biologicznych wykazywało niewielkie spłaszczenie w zakresie kątów odbicia $25-40^\circ 2\theta$. Zjawisko to powiązałem z procesem korozji, podczas którego następuje rozkład fazy C-S-H z utworzeniem taumazytu w warunkach nadmiaru jonów węglanowych i przy obniżonej temperaturze reakcji. Przebieg tego procesu potwierdziłem we wszystkich próbkach poddanych korozji biologicznej, gdzie zidentyfikowałem krystaliczny taumazyt. Poza obecnością fazy C-S-H, będącej produktem hydratacji krzemianu wapnia, zauważalna była obecność nieprzereagowanych składników krystalicznych w postaci glinianu trójwapniowego i gipsu dwuwodnego. We wszystkich testowanych próbkach stwierdziłem również występowanie nieprzereagowanej frakcji klinkieru, tj. $\beta\text{-C}_2\text{S}$, która z natury podlega powolnej hydratacji.

Porównanie wszystkich badanych zaczynów z próbkami wykonanymi w pracy I ujawniło subtelne, ale znaczące różnice w zakresie składu fazowego. Oprócz taumazytu, we wszystkich próbkach wykryto obecność wtórnego ettringitu, który teoretycznie nie powinien występować w składzie fazowym zaczynów cementowych po 10 miesiącach hydratacji. Takie zjawisko prowadzi do wniosku, że formowanie się kolejnych porcji tzw. produktów korozji, takich jak taumazyt, jest możliwe na

późniejszych etapach eksperymentu. Porównanie próbek referencyjnych z próbkami wchodzącymi w interakcje z materią organiczną, czyli bakteriami, wskazuje na wzrost ilości fazy węglanu wapnia jako produktu karbonatyzacji podczas oddychania beztlenowego bakterii z odchodów zwierzęcych. Wyniki analizy składu fazowego zaczynów cementowych znajdują potwierdzenie w badaniach termicznych, gdzie wszystkie próbki wykazały podobne przebiegi krzywych termicznych pod względem jakości, a istniejące różnice dotyczyły zawartości poszczególnych składników.

Dalsze obserwacje, przeprowadzone z wykorzystaniem kompleksowej analizy termicznej, zwróciły moją uwagę na procesy termiczne charakterystyczne dla tego typu materiału, zachodzące w trzech zakresach temperaturowych. Pierwszy zakres, od temperatury pokojowej (RT) do około 300°C, dotyczył uwolnienia chemicznie niezwiązanej wody, odwodnienia gipsu i ettringitu oraz odwodnienia fazy C-S-H. Procesy te objawiały się ubytkiem masy na krzywej TG, czemu towarzyszył efekt endotermiczny na krzywej DTA. Drugi zakres temperatur rozpoczynał się około 450°C i kończył w okolicach 550°C, z widocznym ubytkiem masy na krzywej TG oraz efektem endotermicznym na krzywej DTA, obejmującym procesy związane z termicznym rozkładem portlandytu w procesie dehydroksylacji. Te zmiany termiczne były związane z uwalnianiem H₂O do atmosfery. Trzeci zakres obejmował procesy zachodzące w temperaturach od około 650°C do około 1000°C, które były widoczne na krzywej TG jako ubytek masy, czemu towarzyszył efekt endotermiczny na krzywej DTA związany z termicznym rozkładem węglanów i uwolnieniem CO₂. Rozkład termiczny węglanów następował w temperaturach od około 650°C do około 1000°C. Zaobserwowałem dwa etapy, wskazujące na obecność dwóch form węglanów. Pierwszy etap miał miejsce w zakresie 580°C–695°C, z mniejszym ubytkiem masy, a drugi w przedziale 695°C–1000°C. Wykazałem spadek ilości portlandytu i wzrost ilości kalcytu w próbkach wystawionych na działanie gnojowicy świńskiej w porównaniu z próbkami przechowywanymi w roztworach wodnych. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska była wtórna karbonatyzacja wodorotlenku wapnia przez dwutlenek węgla uwolniony w wyniku beztlenowego oddychania bakterii obecnych w gnojowicy świńskiej.

Powyższe badania uzupełniłem o analizę spektroskopii w podczerwieni, w której rejestrowałem widma w zakresie od 4000 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹. Badania zaczynów cementowych wykazywały podobne cechy spektroskopowe. Jednak szczegółowa analiza ujawniła widoczne tendencje wskazujące na degradację struktury zaczynu cementowego w zależności od warunków jego ekspozycji. Widma absorbancji zaczynów cementowych przechowywanych w wodzie porównałem z widmami zaczynów cementowych eksponowanych w wodnych zawiesinach gnojowicy świńskiej. Dla większości próbek efektem w obszarze absorbancji 1500-1300 cm⁻¹, charakterystycznym dla asymetrycznego rozciągania C-O specyficznego dla węglanów wapnia (CaCO₃), towarzyszył spadek maksimów w zakresie 1100-800 cm⁻¹, charakterystycznym dla pierwotnej fazy wiązania cementu portlandzkiego — C-S-H. Innym obszarem w widmach spektroskopowych wskazującym na degradację struktury był zakres przy wysokich liczbach falowych powyżej 3640 cm⁻¹, które wskazywały na drgania rozciągające powierzchniowych grup OH oraz słabe drgania cząsteczek wody międzywarstwowej związane wiązaniami wodorowymi. Ekspozycja próbek w gnojowicy świńskiej wprowadziła zmiany w obrębie grup O-H, najprawdopodobniej poprzez tworzenie i/lub zrywanie wiązań wodorowych.

Badania wskazujące na zniszczenia strukturalne znalazły potwierdzenie w wynikach testów wytrzymałości na ściskanie. Wykazałem, że zaczyny przetrzymywane w wodzie osiągnęły wartości 100 MPa lub wyższe. Próbki przetrzymywane w warunkach korozji biologicznej osiągnęły wytrzymałość na ściskanie niższą o 10 do 16% w stosunku do próbek kontrolnych (przetrzymywanych w wodzie), co oznacza wartości w granicach od 80 do 99 MPa. Obniżenie wytrzymałości mechanicznej próbek poddanych korozji biologicznej tłumaczyłem powierzchnią korozją preparatów wynikającą z agresji biologicznej, co wpłynęło na zmniejszenie spójności matrycy cementowej składającej się z uwodnionych krzemianów wapnia (C-S-H). Ponadto, w próbkach sezonowanych w medium biologicznym zarówno w badaniach składu fazowego, jak i w badaniach termicznych, zaobserwowałem zwiększoną zawartość węglanu wapnia oraz wtórnego ettringitu. Powstawanie węglanu wapnia z jednej strony uszczelnia powierzchniowo próbki zaczynów cementowych, ale może również wpływać na obniżenie parametrów wytrzymałości. Należy zatem sądzić, że udział porów

otwartych na powierzchni próbki, w których następuje głębsza penetracja medium korozyjnego, może skutkować tworzeniem się produktów hydratacji obniżających parametry mechaniczne zaczynów.

IV.1.7 GLINIAN TRÓJWAPNIOWY (C_3A) – STUDIUM WSPÓŁWYSTĘPOWANIA W ZWIESINACH Z ODPADÓW BIOLOGICZNYCH

Wyniki badań uzyskane w pracach I i III, dotyczące podstawowych zjawisk fizykochemicznych w cementach powszechnego użytku poddanych działaniu roztworu gnojowicy świńskiej, stanowiły podstawę bardziej szczegółowej analizy problematyki będącej przedmiotem omawianego osiągnięcia naukowego. Cementy powszechnego użytku to materiały wiążące, w których skład wchodzi klinkier cementowy zmieszany z nośnikiem jonów siarczanowych stosowanym jako regulator czasu wiązania. Głównymi fazami krystalicznymi obecnymi w klinkierze cementowym są krzemiany wapnia, takie jak krzemian trójwapniowy (C_3S) oraz krzemian dwuwapniowy (β - C_2S). Fazy te stanowiły zazwyczaj 60-65% masy klinkieru cementowego. W klinkierze znajdują się również roztwory stałe glinożelazianów wapnia, zazwyczaj o składzie odpowiadającym wzorowi C_4AF , którego zawartość wynosiła około 15%, oraz glinian trójwapniowy, którego udział wahał się od 10 do 15%. Ostateczny skład fazowy klinkieru zależy jednak od składu chemicznego surowców wyjściowych.

Aby zgłębić zagadnienie oddziaływania wodnych roztworów odpadów biologicznych na matrycę hydratyzującego zaczynu cementowego, skoncentrowałem się na szczegółowych obserwacjach wpływu czynników biologicznych na poszczególne fazy znajdujące się w klinkierze cementowym. Z drugiej strony rozszerzyłem zakres badanych agresywnych mediów biologicznych w stosunku do cementu i jego składników mineralnych. W **pracy IV** przedstawiłem badania poświęcone zagadnieniom korozji biologicznej syntetycznej fazy C_3A , którą w ramach niniejszych badań poddałem wpływowi trzech wodnych roztworów: gnojowicy świńskiej, pomiotu kur oraz kiszonki z kukurydzy. Zsyntezowałem próbkę wzorcowego glinianu trójwapniowego oraz przeprowadziłem jego analizę jakościową przy użyciu klasycznego pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Czystość fazy potwierdziłem analizą ilościową metodą Rietveld'a, uzyskując wynik 97,5% fazy kubicznego C_3A . W składzie próbki znajdował się również majenit ($C_{12}A_7$) w ilości 2,5% wag. Obecność „zanieczyszczeń” w postaci niewielkiej zawartości fazy majenitu związane było z błędami w przygotowaniu surowców lub nieznacznymi problemami lokalnymi w homogenizacji mieszanki surowcowej, co mogło być spowodowane większą koncentracją tlenu glinu w niektórych obszarach próbki.

Wyniki badań metodą XRD zostały potwierdzone analizami przeprowadzonymi przy użyciu technik termicznych. Krzywe DTA, TG oraz DTG wskazały na brak jakichkolwiek endotermicznych lub egzotermicznych efektów cieplnych. Faza glinianu trójwapniowego została poddana procesowi hydratacji w wodzie oraz w wodnych roztworach mediów biologicznych, takich jak gnojowica świńska, pomiot kurzy oraz kiszonka z kukurydzy. Wyniki wykazały pewne podobieństwa zarówno w analizie dyfraktogramów składu fazowego metodą XRD, jak i w analizie zmian na krzywych termicznych. Po pogrupowaniu uzyskanych danych stwierdziłem, że krzywe pochodzące od próbki poddanej hydratacji w wodzie oraz w roztworze gnojowicy świńskiej wykazują wzajemne podobieństwo. Skład fazowy próbki hydratowanej w wodzie wskazuje na występowanie głównej fazy, zwanej katoitem, o wzorze $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ w ilości 95% wag., oraz fazy hydrocalumitu $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 3H_2O$ w ilości 4% wag. W badanej próbce znajduje się również niewielka ilość nieprzereagowanego C_3A , wynosząca 1% wag. Wyniki badań znalazły potwierdzenie w przebiegu krzywych uzyskanych podczas analizy termicznej, na których widoczne są zmiany na wykresach DTA, DTG oraz TG. W pierwszej kolejności, w zakresie temperatur od 150°C do 340°C, następował systematyczny ubytek masy potwierdzony efektami endotermicznymi. Wykazałem, że podczas procesów termicznych dehydratacji najpierw ulegają uwodnione gliniany wapnia, hydratyzujące w postaci heksagonalnych krystalitów, a w dalszych etapach bardziej stabilne, regularne formy hydratów. Prowadzona równoległe analiza emisji gazów potwierdziła systematyczny przyrost sygnału pochodzącego od H_2O . Krzywa wydzielania CO_2 ujawniła nieznaczną emisję tego gazu. Zanotowałem niski poziom emisji pochodzącej od CO_2 związanego z powietrzem, z uwagi na wysoką reaktywność syntezowanej fazy C_3A .

Uzyskane wyniki badań mikrofotografii SEM oraz analizy punktowej EDS wykazały występowanie sferycznych kulek, potwierdzających obecność regularnych uwodnionych glinianów wapnia o rozmiarach od 0,5 do 4 μm , oraz heksagonalnych płytek o rozmiarach od 8 do 10 μm . Analiza punktowa EDS mikroobszarów badanej próbki pokazała różnice we wzajemnych proporcjach atomów obecnych w tych fazach, co potwierdza istnienie przejściowych form uwodnionych glinianów wapnia w badanych próbkach.

Interakcja próbek z wodnym roztworem gnojowicy świńskiej potwierdziła obecność tych samych produktów hydratacji co w próbce przechowywanej w wodzie. Głównym produktem był katoit o wzorze $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ oraz faza hydrokalumitu $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ponadto w próbce znajdował się uwodniony glinian wapnia o wzorze $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Badania ilościowe tej ostatniej fazy nie zostały wykonane z powodu braku odpowiedniego wzorca do analizy metodą Rietveld'a. W próbce znajdowała się również niewielka ilość nieprzereagowanego C_3A , wynosząca około 5,5% wag. Różnice w uzyskanych wynikach badań potwierdziła analiza ilościowa badanych próbek. Regularne hydraty - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ występowały w ilości 61% wag., zaś fazy heksagonalne w ilości 15,3% wag. Taki skład ilościowy próbki wskazywał, że zmiana pH oraz warunki procesu hydratacji wpływają na jego stopień przereagowania. W badanym preparacie występowała również, potwierdzona w toku analizy jakościowej oraz ilościowej, faza krystaliczna w postaci CaCO_3 o zawartości około 3% wag. Obecność węglanów wapnia w próbkach przechowywanych w warunkach korozji biologicznej potwierdziła udział materii żywej w procesach powstawania faz dodatkowych poza standardowymi produktami hydratacji, którymi są uwodnione gliniany wapnia.

Analiza termiczna potwierdziła wyniki badań składu fazowego próbek przechowywanych w warunkach korozji biologicznej w gnojowicy świńskiej. Jak wcześniej wspomniałem, przebiegi krzywych DTA, DTG oraz TG były bardzo podobne do tych uzyskanych dla próbek przetrzymywanych w wodzie. Różnice pomiarowe ujawniły się w postaci dodatkowych pików egzotermicznych w temperaturze około 430°C, pochodzących od spalania związków organicznych znajdujących się w badanej próbce, najprawdopodobniej od karbo-glinianów. Wyniki dotyczące koncentracji CO_2 , widoczne na krzywej analizy emisji gazów, różniły się od próbek „wodnych”, wykazując znaczący wzrost. W temperaturze około 800-870°C pojawił się podwójny pik pochodzący od emisji dwutlenku węgla, co jasno wskazuje na obecność związków węglanowych wynikających z reakcji na granicy faz materii żywej i martwej. Rozszczepienie piku sugeruje obecność różnej wielkości krystalitów związków węglanowych lub niewielkie zmiany komórki elementarnej węglanu wapnia spowodowane wbudowywaniem się jonów obecnych w środowisku reakcji. Nie można wykluczyć obecności innych odmian polimorficznych. Badania mikrofotografii SEM oraz widm analizy składu EDS wskazują na występowanie głównie uwodnionych regularnych hydratów glinianów wapnia oraz heksagonalnych płytek, na których widoczne są skoncentrowane obszary wskazujące na tworzenie się faz węglanowych. Analiza składu EDS wybranych obszarów próbek wykazała obecność jonów towarzyszących, takich jak fosfor, magnez, krzem i siarka. Udział tych pierwiastków potwierdza możliwość ich wbudowywania się w tworzące się produkty hydratacji, a także występowanie wtórnych faz krystalicznych powstałych w wyniku reakcji metabolicznych materii żywej w próbce. Skład fazowy frakcji organicznej jest również uwzględniony w sumarycznej analizie ilościowej badanej próbki. Z uwagi na brak wzorców oraz pseudo-krystaliczny charakter substancji organicznych, pozostała ilość, tj. 15,2% wag., stanowi sumę wszystkich nieoznaczonych substancji w preparacie.

Dalsza analiza wyników dotyczyła syntetycznego C_3A przechowywanego w wodnych roztworach pomiotu kur oraz kiszonki z kukurydzy. Przebiegi rentgenogramów oraz analiza krzywych termicznych wykazały, że w tych mediach korozyjnych próbki syntetycznego glinianu trójwapniowego, są do siebie podobne. Wyniki badań XRD próbki eksponowanej w kiszonce z kukurydzy wskazały obecność trzech głównych uwodnionych glinianów wapnia: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Analiza ilościowa dwóch pierwszych składników w próbce przechowywanej w korozyjnym środowisku wynosiła odpowiednio 44,5% oraz 22,0% wag. Ilościowa zawartość fazy $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nie została określona z powodu braku odpowiedniego wzorca. W składzie syntetycznego glinianu trójwapniowego sezonowanego w warunkach korozji wodnego roztworu kiszonki z kukurydzy występowały również inne fazy krystaliczne, takie jak CaCO_3 oraz $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ilości poszczególnych faz wahały się w granicach od

3 do 4% wag. W próbkach obserwowałem stopniowy wzrost ilości faz węglanowych oraz wodorotlenkowych w porównaniu do próbek przechowywanych w wodzie oraz w wodnych roztworach gnojowicy świńskiej. Potwierdzeniem podobieństwa uzyskanych wyników badań była analiza przebiegu krzywych otrzymanych metodami termicznymi.

Przebiegi krzywych DTA, DTG oraz TG wskazały na występowanie siedmiu efektów cieplnych. Do temperatury 318°C następowała dehydratacja oraz dehydroksylacja badanej próbki. Powyższe wyniki znalazły potwierdzenie na krzywej analizy emisji gazów, na której uwidocznił się systematyczny przyrost H₂O. W temperaturze około 401°C wystąpił efekt egzotermiczny związany ze spalaniem związków organicznych w próbce. Fakt ten potwierdził tworzenie się w preparacie i na jego powierzchni faz pochodzących od reakcji materii żywej w hydratyzującej próbce. W badanym preparacie widoczne były dwa nakładające się na siebie piki w temperaturze 824°C oraz 896°C. Endotermiczne efekty wynikały z procesu dekarbonizacji. Reakcja ta została potwierdzona na krzywej wydzielania się gazów, na której wyraźnie widoczne były dwa obszary emisji. Zróżnicowanie wydzielania CO₂ na dwa efekty wskazywało na proces karbonatyzacji próbki na skutek reakcji metabolicznych materii żywej. Analiza mikrofotografii syntetycznego glinianu trójwapniowego poddanego ekspozycji w wodnym roztworze kiszonki z kukurydzy wskazała na obecność dużych, regularnych krystalitów przypominających sześcienne fazy katoitu. Rozmiar obserwowanych kryształów wahał się od 1,5 do 6,5 μm. W obrazie SEM widoczne były również obszary skupisk o kulistym kształcie, wskazujące na obecność faz Al(OH)₃.

W całej analizowanej próbce zauważyłem konglomeraty faz wskazujące na obecność różnych odmian węglanów wapnia. Analiza widm EDS potwierdziła obecność wszystkich wspomnianych powyżej faz. Warto jednak zwrócić uwagę, że w badanym preparacie, oprócz głównych składników takich jak glin, wapń, węgiel oraz tlen, występowały inne pierwiastki akcesoryczne, takie jak fosfor, siarka oraz magnez. Wskazane pierwiastki zapewne wbudowywały się w krystality głównych faz, zmieniając w pewnym zakresie kształty ich komórek elementarnych. Analiza XRD próbki przechowywanej w warunkach korozji biologicznej w wodnym roztworze pomiotu kur, jak wcześniej wspomniałem, wykazywała podobieństwo w przebiegu dyfrakcyjnym i termicznym do preparatów eksponowanych w kiszonce z kukurydzy. Otrzymane wyniki badań składu fazowego wykazały obecność faz krystalicznych, takich jak: regularny hydrat - C₃Al₂(OH)₁₂ (faza katoitu) występujący w ilości ok. 32% wag., oraz faza hydrocalumitu Ca₂Al(OH)₇·3H₂O, której zawartość wynosiła około 26,5% wag. W próbce znajdowało się również 4,5% nieprzereagowanego syntetycznego C₃A oraz inne fazy powstałe na skutek warunków ekspozycji w wodnych roztworach mediów biologicznych, takie jak Al(OH)₃ oraz CaCO₃. Warto zauważyć, że powstawanie wodorotlenku glinu oraz węglanu wapnia zależało głównie od warunków oraz czasu przechowywania próbek we wskazanych roztworach. Zmiana pH w kierunku bardziej kwaśnym powodowała krystalizację oraz zwiększenie ilości wspomnianych faz. Wyniki badań XRD potwierdziły analizy uzyskane metodami termicznymi. Próbka poddana ogrzewaniu wykazała obecność siedmiu efektów cieplnych, w tym sześciu endotermicznych oraz jednego egzotermicznego. W zakresie temperatur od 20 do 317°C w próbce nastąpiła dehydratacja oraz dehydroksylacja uwodnionych glinianów wapnia. Powyższa analiza znalazła uzasadnienie w przebiegu krzywych emisji gazów, w których jedyną fazą gazową była woda. W temperaturze 409,5°C na krzywej DTA zaobserwowałem egzotermiczny pik, potwierdzający obecność materii organicznej w próbce. W tym miejscu na wykresach analizy emisji gazów zauważyłem widoczny wzrost emisji CO₂. W dalszych etapach na krzywej DTG wystąpiły dwa wyraźne endotermiczne efekty cieplne związane z rozkładem związków węglanowych. Uwagę przykuł fakt podwójnego efektu cieplnego, mianowicie w temperaturach 846,8°C oraz 895,8°C. Występowanie takiego charakteru rozkładu związków węglanowych potwierdziła krzywa emisji gazów z podgrzewanej próbki. Taki charakter rozkładu wskazywał, że związki węglanowe, jak wcześniej opisałem, należy wiązać z procesami metabolicznymi materii organicznej w badanym preparacie. Niższa temperatura rozkładu sugerowała obecność bardzo małych krystalitów nowo powstałych związków węglanowych lub inną postać polimorficzną tej fazy. Z kolei wyższa temperatura wskazywała, że kryształy fazy węglanowej były większe, a ich proces dysocjacji termicznej przebiegał w nieco wyższej temperaturze.

Analiza mikrofotografii SEM wykazała obecność kulistych (sześciennych) krystalitów, prawdopodobnie pochodzących od fazy katoitu. Na zdjęciu widoczne były również kryształy przypominające kształtem włókna o średnicy od 0,5 do 6 μm , które mogły świadczyć o obecności heksagonalnych produktów hydratacji. W próbce zauważyłem także kuliste kryształy wskazujące na obecność wodorotlenku glinu, który mógł przyjmować również formy bezpostaciowych i bezkształtnych skupisk powstających na powierzchniach krystalitów. Wyniki analizy punktowej EDS wskazały na podwyższone zawartości węgla oraz wapnia w badanej próbce, co potwierdziło obecność związków węglanowych w tych obszarach. Ponadto, wyniki analizy EDS włókien obserwowanych w próbce potwierdziły obecność w tych rejonach związków glinianów wapnia z domieszkami fosforu, siarki oraz magnezu.

IV.1.8 GLINOŻELAZIANY WAPNIA – MODELOWANIE SKŁADU SPOIWA SPECJALNEGO

Uzyskane wyniki badań dotyczące cementów portlandzkich (OPC) oraz syntetycznej fazy klinkieru cementowego (C_3A) poddanych ekspozycji w roztworach zawiesin biologicznych skierowały moje dalsze badania na identyfikację i syntezę fazy glinożelazianu wapnia, jako kolejnego składnika stanowiącego jedną z czterech głównych faz klinkieru portlandzkiego oraz klinkieru glinowego. Faza glinożelazianowo-wapniowa w cementach jest głównie kojarzona ze związkiem zwanym brownmillerytem o wzorze C_4AF . Jednakże w rzeczywistości faza ta stanowi szereg roztworów stałych $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$, w których x przyjmuje wartości w zakresie od 0,66 do 1,38. Szeroka analiza i badania aktywacji krystalochemicznej glinożelazianów wapnia były przedmiotem projektu finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w roku 2006, w którym pełniłem funkcję głównego wykonawcy. Fragment powyższej tematyki był również obszarem moich zainteresowań realizowanych w ramach przewodu doktorskiego. Doświadczenie zdobyte w obu pracach naukowo-badawczych oraz uzyskane interesujące wyniki badań w zakresie hydratacji glinożelazianów wapnia, które były przedmiotem mojej pracy doktorskiej, skłoniły mnie do zaimplementowania swojego doświadczenia i wiedzy w celu opracowania specjalnego spoiwa wiążącego lub dodatków, które znalazłyby zastosowanie jako element projektu spoiwa specjalnego stosowanego w szeroko rozumianym przemyśle ekoenergetycznym.

W **pracy V** podjąłem próbę opracowania modelowego składu fazy glinożelazianów wapnia, stosując odpowiednio zaprojektowane warunki syntezy oraz właściwy dobór stosunku molowego A/F. Efektem mojej pracy było osiągnięcie związków, w których oprócz glinożelazianów wapnia występowały również fazy glinianów wapnia, obecne w powszechnie stosowanych cementach glinowych (CAC). W wyniku badań, poprzez modelowanie składu chemicznego surowców, zaproponowałem skład spoiwa, w którym faza glinożelazianów wapnia współwystępowała z innymi fazami krystalicznymi, takimi jak $C_{12}A_7$ i C_3A . Warto wspomnieć, że podobne podejście zastosowałem w pracy II, gdzie oprócz γ - C_2S występowała faza $C_{12}A_7$. Moja praca skupiała się głównie na optymalizacji procesu syntezy oraz chłodzenia zestawów glinożelazianów wapnia o zmiennym stosunku A/F, aby określić optymalny skład fazowy odpowiadający wymaganiom dla spoiwa specjalnego, będącego głównym celem pracy.

W eksperymencie określiłem szeroki zakres stosunku molowego A/F od 0,1 do 10, przy założeniu, że stosunek tlenku wapnia do sumy tlenku glinu i tlenku żelaza utrzymam na poziomie 2,0. Zastosowałem również różne metody chłodzenia stopów, aby uzyskać glinożelaziany wapnia, które stanowiłyby mieszaninę glinożelazianów i glinianów wapnia. W wyniku powolnego chłodzenia zestawów charakteryzujących się stosunkiem A/F poniżej 0,50 wykazałem tworzenie się wyłącznie fazy glinożelazianów wapnia. Powyżej tego stosunku stwierdziłem obecność zróżnicowanej zawartości faz $C_{12}A_7$ i C_3A . Proces gwałtownego chłodzenia preparatów przy stosunku molowym A/F około 4 sprzyjał tworzeniu się jednej fazy o zmiennym składzie chemicznym, natomiast powyżej tej wartości tworzyły się glinożelaziany wapnia i faza amorficzna (bezpostaciowa). Przeprowadziłem jakościowe oraz ilościowe badania rentgenograficzne, które potwierdziły moje założenie, że zróżnicowany skład fazowy uzyskanych zestawów, w niektórych przypadkach, składał się wyłącznie z glinożelazianów wapnia, a także występowały preparaty wielofazowe, złożone z mieszaniny majenitu ($C_{12}A_7$), glinianu trójwapniowego (C_3A) oraz fazy glinożelazianowo-wapniowej. W skrajnych przypadkach preparaty były częściowo lub całkowicie bezpostaciowe.

Skład fazowy próbek zależał przede wszystkim od wartości stosunku molowego A/F, określającego udział tlenków w badanych preparatach oraz od zastosowanej techniki obróbki termicznej. Konsekwencją wolnego chłodzenia próbek było występowanie faz pochodzących wyłącznie od glinożelazianów wapnia, gdy stosunek molowy A/F mieścił się w zakresie od 0,1 do 0,58. Dalszy wzrost stosunku A/F, od 0,58 do 2,23, sprzyjał pojawieniu się obok fazy glinożelazianowej także fazy majenitu ($C_{12}A_7$). W zakresie stosunku molowego A/F od 3,01 do 10,94 zaobserwowałem współwystępowanie faz $C_{12}A_7$, C_3A oraz fazy glinożelazianowej. Z rentgenowskiej analizy ilościowej wynikało, że wraz ze wzrostem stosunku A/F od 1,02 do 10,94 następował sukcesywny spadek udziału masowego fazy glinożelazianowej (od 99,5% do 26,4%) przy równoczesnym wzroście ilości majenitu (od 0,5% do 65,6%). Ponadto, zmiany te były związane ze spadkiem zawartości C_3A od poziomu 13,2% do 8,0%. Zastosowana metoda syntezy prowadziła do zmian parametrów komórek elementarnych. Monofazowe próbki glinożelazianów wapnia (A/F od 0,1 do 0,58) wykazywały stopniowy spadek wymiarów liniowych komórek, a różnica tych zmian w odniesieniu do poszczególnych osi wynosiła: $a_0 = 0,228 \text{ \AA}$, $b_0 = 0,204 \text{ \AA}$ i $c_0 = 0,092 \text{ \AA}$. Obserwowane zmiany wymiarów liniowych komórek elementarnych wynikały z faktu podstawienia jonów Fe^{3+} jonami Al^{3+} o mniejszym promieniu jonowym w glinożelazianach wapnia charakteryzujących się zmiennym stosunkiem A/F.

Inaczej przedstawiały się składy fazowe próbek gwałtownie chłodzonych. W zakresie stosunku molowego A/F od 0,1 do 3,01 (włącznie) analizowane preparaty składały się w 100% z faz glinożelazianowych. Należy podkreślić, że jednofazowy zakres występowania glinożelazianów wapnia został rozszerzony od wartości A/F = 2,23 do poziomu A/F = 3,01. Przy stosunku A/F równym 4,09 wyraźnie zaznaczyło się współwystępowanie fazy majenitu w ilości około 9%, glinożelazianu wapnia w ilości około 50%, a także fazy bezpostaciowej w ilości 40%. Przy dalszym wzroście stosunku molowego A/F > 4,09 do 10,94 następowała zmiana stanu skupienia próbek związana z ich transformacją do formy bezpostaciowej. Zależności pomiędzy zmianami liniowymi wymiarów osi komórek elementarnych glinożelazianów wapnia wynikające ze zmian stosunku molowego A/F w topionych glinożelazianach wapnia, które poddano powolnemu oraz gwałtownemu chłodzeniu, wskazują na istotne różnice. Należy zauważyć, że zmiany te rosły wraz ze wzrostem stosunku molowego A/F w badanych fazach glinożelazianowych. W przypadku próbek gwałtownie chłodzonych wymiary liniowe osi komórek elementarnych faz glinożelazianów wapnia ulegały zmianom: skróceniu w przypadku osi a_0 o około $0,071 \text{ \AA}$, przy równoczesnym wydłużeniu wymiarów liniowych osi c_0 o około $0,060 \text{ \AA}$, a szczególnie osi b_0 o około $0,143 \text{ \AA}$. Fakty te prowadzą do wniosku, że podczas gwałtownego chłodzenia stopów w glinożelazianach wapnia miały miejsce deformacje strukturalne, które sprzyjały podwyższeniu stopnia zdefektowania struktury krystalicznej badanych faz. To mogło prowadzić do wzrostu ich chemicznej reaktywności w różnych środowiskach reakcyjnych. Przy zachowaniu stosunku molowego A/F w zakresie od 4,09 do 10,94, w preparatach otrzymanych po gwałtownym chłodzeniu wydzielają się częściowo lub całkowicie bezpostaciowe fazy. W toku badań uzyskałem zestawy glinożelazianów wapnia stanowiące mieszaninę glinianów wapnia o różnym stosunku procentowym związków glinianów wapnia do glinożelazianów wapnia. Otrzymane spieki zamierzam zastosować jako spoiwo specjalne, stanowiące samodzielny materiał wiążący lub inteligentny dodatek do cementów powszechnego użytku stosowanych w ekoenergetyce.

IV.1.9 CEMENT YE'ELIMITOWO GLINOWO - WAPNIOWY W INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA

Kontynuacją badań zawartych w pracach II i V były poszukiwania składu cementu specjalnego znajdującego zastosowanie w inżynierii środowiska, zwłaszcza w ekoenergetyce. Spośród wielu materiałów budowlanych skupiłem się na cementach zawierających fazy takie jak $C_4A_3\bar{S}$, βC_2S oraz $C_xA_yF_z$. Cementy zawierające te fazy są postrzegane jako strategiczny produkt dedykowany dla budownictwa niskoenergetycznego, ukierunkowanego na ochronę środowiska i zrównoważony rozwój. Spoiwa na bazie glinosiarczanów wapnia stanowią alternatywę dla klinkieru portlandzkiego, charakteryzującą się mniejszym wpływem na środowisko. Świadczy o tym zmniejszona emisja CO_2 (od 25% do 35%) oraz niższe zapotrzebowanie na energię w porównaniu z produkcją cementów portlandzkich. Wynika to głównie z mniejszego zapotrzebowania na węgiel wapnia oraz niższej

temperatury wypalania, oscylującej w granicach około 1250°C. Ważnym aspektem stosowania tego typu cementów jest specyfika procesów hydratacji oraz różnice w uzyskanej mikrostrukturze, wynikające z tworzenia się faz takich jak $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ (AF_t), $C_4A\hat{S}H_{12}$ (AF_m) oraz AH₃.

Mając to na uwadze, w **pracy VI** poruszyłem problematykę związaną z optymalizacją temperatury syntezy cementów specjalnych z udziałem kompleksu Kleina oraz ich hydratacją. Kontynuując kierunek związany z ochroną środowiska, zastosowałem surowce takie jak anhydryt naturalny oraz reagips - surowce odpadowe będące nośnikami jonów siarczanowych. Głównym celem było otrzymanie oraz synteza fazy Ye'elimitu jako składnika cementu specjalnego stosowanego w ekoenergetyce. Jednakże w trakcie realizacji badań we wskazanych temperaturach analiza składu jakościowego wykazała występowanie oprócz krystalicznego kompleksu Kleina (inaczej Ye'elimitu), faz glinianów wapnia takich jak $C_{12}A_7$, CA oraz CA₂. W zależności od zastosowanej temperatury syntezy w składzie fazowym występowały zróżnicowane zawartości krystalicznego Ye'elimitu. W próbkach otrzymanych z dodatkiem reagipsu w najniższej temperaturze zastosowanej w eksperymencie, tj. 1150°C, zanotowałem ponad 50% zawartość fazy glinosiarczanu wapnia oraz znaczną ilość nieprzereagowanego bezwodnego siarczanu wapnia, którego zawartość osiągnęła 14% wag. W badanej próbce zauważyłem również pewną ilość nieprzereagowanego tlenku wapnia, osiągającą wartość niemalże 13%.

Sz szczególnie interesujące w otrzymanych wynikach badań było występowanie dwóch faz glinianów wapnia, charakterystycznych dla składu cementów CAC - cementów glinowych, tj. fazy siedmioglinianu dwunastowapniowego – majenitu – w ilości 14% oraz dwuglinianu wapniowego, którego zawartość nieznacznie przekraczała 6% wag. składu uzyskanego spieku. W próbkach otrzymanych w temperaturze 1300°C osiągnąłem maksymalną zawartość fazy Ye'elimitu, wynoszącą 86,8% wag. Analiza składu nie wykazała wolnych siarczanów wapnia, jednakże pojawiły się nieznaczne ilości wolnego tlenku wapnia, a sumaryczna zawartość glinianów wapnia wynosiła 11% wag. Ta temperatura wydała się być optymalna w kontekście uzyskiwania najwyższych ilości krystalicznej fazy Ye'elimitu. Od temperatury 1300°C następował nieznaczny spadek zawartości kompleksu Kleina przy jednoczesnym wzroście ilości glinianów wapnia. W temperaturach 1350°C i 1375°C, oprócz Ye'elimitu w ilości ok. 80% wag., oraz glinianów wapnia, których wartość sumaryczna wynosiła ok. 20% wag., nie występowały żadne inne wolne substraty.

W przypadku zastosowania anhydrytu w procesie syntezy cementu specjalnego w temperaturze 1150°C, w składzie fazowym dominował kompleks Kleina, którego zawartość przekroczyła 41% wag. spieku. Wzrost temperatury syntezy do 1300°C wskazał na stopniowe zwiększenie ilości głównej fazy, czyli glinosiarczanu wapnia, która osiągnęła wartość 67% wag. Wyniki ujawniły również, że zmiana temperatury syntezy o 150°C powodowała wzrost zawartości kompleksu Kleina o 38% wag., przy jednoczesnym spadku ilości wolnego siarczanu wapnia (anhydrytu) do 1% wag. Z punktu widzenia maksymalnej zawartości fazy Ye'elimitu, temperatura 1300°C jest optymalna. Dalsza analiza wykazała, że zawartość wolnego tlenku wapnia do temperatury 1350°C w spieku utrzymywała się w granicach od 4,4% do 3,7% wag. Ważnym z punktu widzenia składu próbki oraz ewentualnych aspektów użytkowych było występowanie w składzie fazowym glinianów wapnia takich jak: $C_{12}A_7$, CA oraz CA₂. Zawartość sumy poszczególnych glinianów wapnia wraz ze wzrostem temperatury syntezy wahała się w granicach od 41% do 45% wag. Analiza próbek otrzymanych z udziałem reagipsu i anhydrytu wykazała różnice w składach ilościowych poszczególnych faz krystalicznych uzyskanych w trakcie syntezy. Do temperatury 1300°C zauważyłem systematyczny wzrost zawartości krystalicznej fazy Ye'elimitu, przy czym ta temperatura była optymalna dla powstawania tej fazy. W składzie, gdzie źródłem jonów siarczanowych był reagips (gips dwuwodny) w porównaniu z anhydrytem naturalnym (bezwodny siarczan wapnia), zawartość fazy Ye'elimitu różniła się między zestawami od 20% do 29% wag., na korzyść spieków uzyskanych z udziałem reagipsu. Większą ilość zsyntezowanego krystalicznego Ye'elimitu można wyjaśnić drobnokrystaliczną strukturą nośnika jonów siarczanowych, wynikającą z charakteru produkcji reagipsu w warunkach przemysłowych. Ponadto, w trakcie syntezy, procesy spiekania były poprzedzone dehydratacją i dehydroksylacją reagipsu, co mogło skutkować wzrostem reaktywności jonów siarczanowych w podwyższonych temperaturach podczas tworzenia się kompleksu Kleina.

Skład fazowy hydratyzujących próbek wykazał, że produkty są charakterystyczne dla procesu hydratacji cementu glinowego, tj. uwodnione gliniany wapnia CAH_{10} oraz C_2AH_8 . We wszystkich badanych próbkach występowały fazy niewodnionego kompleksu Kleina. Otrzymany na drodze syntezy kompleks Kleina, poddany procesom uwadniania w zmiennych interwałach czasowych, krystalizował do skomplikowanych pod względem struktury uwodnionych glinianów wapnia oraz siarczano-glinianów wapnia, różniących się od ettringitu.

Badania hydratacji mieszanek cementu specjalnego, uzyskanych z udziałem reagipsu oraz dodatkiem 15% cementu portlandzkiego, wykazały, że produktami krystalizacji były fazy analogiczne jak w przypadku zestawu bez dodatku OPC, już od szóstej godziny trwania procesu hydratacji. Ze względu na obecność glinianów wapnia, nie pojawiała się faza ettringitu, a w zaczynie tworzyły się fazy uwodnionych glinianów wapnia oraz glinosiarczanów wapnia, głównie dwunastowodnych. Zależność ta wskazywała, że obecność faz glinianowych mogła wpływać na obniżenie pH roztworu oraz występowanie wodorotlenków glinu o różnej morfologii. Występowanie tego zjawiska mogło skutkować blokowaniem tworzenia się faz ettringitu.

W mojej opinii, specyfika wiązania oraz tworzenia produktów hydratacji charakterystycznych dla otrzymanego cementu YAC stała się jego zaletą. Brak tworzenia się faz soli Candlota (ettringitu) skutkowało będzie wzrostem odporności korozyjnej uzyskanego spoiwa specjalnego. Konsekwencją nieobecności fazy krystalicznego ettringitu, który zawiera aż 32 cząsteczki wody, będzie również zmniejszenie ilości wody potrzebnej do przeprowadzenia procesu hydratacji, a w rezultacie obniżenie porowatości całkowitej w mikrostrukturze zaczynu. Ta zależność wskazywać będzie na możliwość zastosowania uzyskanego spoiwa specjalnego do produkcji, na przykład, reaktorów do biogazu stosowanego w ekoenergetyce. Konfrontując powyższe wyniki badań hydratacji spoiwa YAC z danymi uzyskanymi w przypadku hydratacji innych tego typu spoiw, wyniki badań okazały się mocno rozbieżne. Proces hydratacji CSA skutkowało tworzeniem się dużej ilości fazy ettringitu, a dodatkowo w składzie fazowym występowały uwodnione krzemiany wapniowe typu C-S-H pochodzące od fazy β - C_2S oraz pseudo-krystaliczne (żelowate) formy $Al(OH)_3$.

Z uzyskanych wyników badań mogłem wnioskować, że kluczowe może być występowanie, obok kompleksu Kleina, aktywatora zapewniającego odpowiednio alkaliczne środowisko reakcji. Wówczas mogłaby się utworzyć krystaliczna forma ettringitu. Należy pamiętać, że we wszystkich cementach zwanych ekspansywnymi, w których stosuje się kompleks Kleina, nigdy nie występuje on samodzielnie, a w ich składzie zazwyczaj są obecne krzemiany wapnia. W związku z powyższym, sam dodatek OPC do spieków YAC nie powodował powstawania faz ettringitu.

Uzupełnieniem wyników eksperymentu związanych z procesami hydratacji była analiza zmian liniowych uwodnionych próbek oraz wytrzymałości na ściskanie. Zmiany liniowe cementów YCA otrzymanych z udziałem reagipsu i anhydrytu wykazały, że zaprawy z nich sporządzone posiadały właściwości spoiw bezskurczowych lub lekko ekspansywnych, co znalazło również potwierdzenie w otrzymanych wynikach składu fazowego i wytrzymałości na ściskanie. W składzie fazowym cementów YAC poddanych hydratacji nie występowała faza ettringitu, która głównie odpowiada za ekspansję. Brak fazy soli Candlota można było uzasadnić obecnością znacznych ilości glinianów wapnia w składzie fazowym cementów specjalnych, które z jednej strony poprawiały wczesną wytrzymałość zaczynów, a z drugiej strony produktem hydratacji glinianów wapnia był również wodorotlenek glinu, który koncentrując się na krystalitach fazy Ye' elimitu częściowo blokował dalszą jej hydratację. Ważnym aplikacyjnym obszarem badań była próbka stanowiąca mieszaninę cementu YAC (reagips) i 15% CEM I 52,5R. Zanotowałem bardzo dobre wartości zmian liniowych wykazując własności spoiwa bezskurczowego i zachowując również doskonałe parametry wytrzymałości mechanicznych. Z uzyskanych badań wynika jasno, iż zarówno mieszanina cementu portlandzkiego z YAC jak i spoiw YAC z osobna wykazały charakter bez skurczliwości lub lekkiej ekspansji.

Resumując, badania nad obróbką termiczną oraz syntezą uzyskanych spieków z udziałem różnych siarczanów wapnia (reagipsu i anhydrytu naturalnego), węgla wapnia oraz wodorotlenku glinu prowadziły do interesujących wyników, które pozwoliły mi stwierdzić, że w temperaturze $1300^{\circ}C$ można otrzymać cementy/spoiwa specjalne o wysokiej zawartości krystalicznej fazy Ye' elimitu. Zastosowanie odpadowego dwuwodnego siarczanu wapnia uzyskanego w procesie odsiarczania spalin

(reagips) prowadziło do osiągnięcia 87% wag. udziału tej fazy w spieku, przy jednoczesnym wysokim udziale procentowym glinianów wapnia, takich jak CA_2 i $C_{12}A_7$, charakterystycznych dla cementów glinowych CAC. Te cementy/spoiwa, ze względu na ekspansywny charakter mechanizmu wiązania, będą odpowiednie do specjalnych zastosowań, w tym do reaktorów stosowanych w biogazowniach przy produkcji biometanu. Te cementy/spoiwa, ze względu na ekspansywny charakter mechanizmu wiązania, będą odpowiednie do specjalnych zastosowań w inżynierii środowiska, w tym do reaktorów stosowanych w biogazowniach przy produkcji biometanu. Taki materiał może przyczynić się do zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska, poprzez efektywne wykorzystanie odpadów przemysłowych oraz redukcję emisji CO_2 .

IV.1.10 KONCEPCJA SKŁADU SPOIWA SPECJALNEGO - PODSUMOWANIE

W **pracy VII** przedstawiłem podsumowanie wyników badań zawartych we wszystkich publikacjach, które stanowią osiągnięcie naukowe będące przedmiotem habilitacji. Dodatkowo, wzbogaciłem pracę o analizę badań biologicznych oraz koncepcję składu cementu lub spoiwa specjalnego, które mogłoby znaleźć zastosowanie w ekonergetyce, zwłaszcza w produkcji biogazu. Analiza obejmowała ocenę wpływu surowców i mediów biologicznych na właściwości spoiw oraz ich interakcje z opracowanymi spoiwami. Pozwoliło to na wyciągnięcie wniosków dotyczących propozycji składu spoiwa odpornego na agresję biologiczną oraz optymalizację procesów produkcji biogazu.

Publikacje będące podstawą przewodu habilitacyjnego dotyczyły badań wpływu czynników biologicznych na właściwości fizykochemiczne spoiw cementowych i specjalnych oraz poszczególnych syntetycznych faz klinkierowych, jak również ich produktów hydratacji. Głównym celem pracy było opracowanie koncepcji nowego spoiwa specjalnego znajdującego zastosowanie w inżynierii środowiska. Cel ten zrealizowałem poprzez badania syntetycznych faz klinkierowych oraz opracowanie receptury modelowych spoiw specjalnych. Wykonałem również wstępne badania biologiczne mające na celu określenie poziomu pH roztworów wodnych pomiotu kur, gnojowicy świńskiej i kiszonki kukurydzianej oraz identyfikację rodzaju i typu występujących w nich bakterii.

Prace eksperymentalne skupiły się na zbadaniu wpływu roztworów wodnych pomiotu, gnojowicy oraz kiszonki na procesy hydratacji poszczególnych minerałów klinkierowych, takich jak: C_3S (alit), $\beta-C_2S$ (belit), C_3A i C_4AF (brownmilleryt). Badania miały na celu oznaczenie stopnia zaawansowania reakcji hydratacji, jakościową i ilościową analizę nowo powstałych produktów hydratacji oraz określenie wpływu korozji biologicznej na poszczególne zaczyny cementowe. Procesy hydratacji minerałów krzemianowych C_3S i $\beta-C_2S$ przebiegały z wydzielaniem faz $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ oraz różnego rodzaju słabo krystalicznymi fazami C-S-H, które były zanieczyszczone pierwiastkami Mg, S, P, Ti, K i Cl obecnymi w wodnych roztworach mediów biologicznych. Oprócz tych faz występowały również amorficzne produkty hydratacji syntetycznych spieków. Stwierdziłem również możliwość występowania w przypadkach dodatków biologicznych faz $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ w formie bezpostaciowej, przy czym $CaCO_3$ także w formie swoich odmian polimorficznych, takich jak aragonit i wateryt. W trakcie realizacji prac odkryłem, że najmniej odporną na działanie czynników korozji biologicznej jest faza C_3A , która tworzy różne typy zdefektowanych, łatwo rozpuszczalnych, uwodnionych glinianów wapnia. Obecność tego minerału w składzie cementu reagującego z wodnymi roztworami odpadów jest niepożądana i stanowi podstawowe zagrożenie dla trwałości zaczynów i betonów. Fazą o największej odporności na wpływy czynników biologicznych spośród wszystkich badanych minerałów okazał się glinożelazian wapnia (C_4AF). Wyniki badań hydratacji wykazały, że charakteryzuje się on najwyższą twardością spośród wszystkich makroskopowo przebadanych minerałów klinkierowych.

Oprócz powyższych założeń, przeprowadziłem również badania na próbkach cementu modelowego (zestawionego z syntetycznych minerałów klinkierowych) o następującym składzie mineralnym: C_3S - 49,5%, $\beta-C_2S$ - 24,7%, C_3A - 7,8%, C_4AF - 10,0%, Gips - 8,0%. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na odpowiedź na pytanie dotyczące oceny istnienia i czasu życia bakterii w obecności modelowego cementu w interwale 30 dni, w środowisku wodnym oraz w wodnych roztworach o zróżnicowanym pH, silnie zależnym od zastosowanych zawiesin biologicznych. Uzyskane wyniki udowodniły wpływ pH środowiska na obecność bakterii i czas ich życia. Stwierdziłem, że przy pH wynoszącym 9, próbki nie

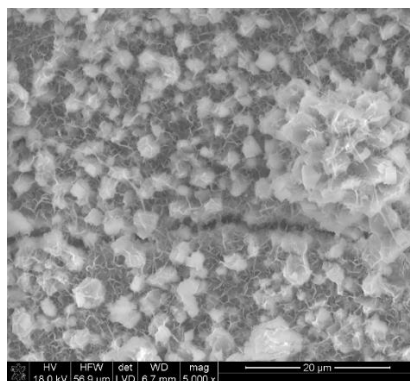
zawierają żywych organizmów bakteryjnych. Jednakże przy pH kwaśnym (~ 4) oraz neutralnym (6-7) w zawiesinach występują zarówno bakterie "gram-ujemne", jak i "gram-dodatnie". Wartość pH powyżej 9 prowadzi do stosunkowo szybkiego obumierania bakterii, a tym samym najprawdopodobniej do zahamowania procesów biokorozyjnych. Analiza wyników badań korozji cementu modelowego potwierdziła znaczne podobieństwo do badań uzyskanych dla poszczególnych minerałów cementowych. Ocena uzyskanych rezultatów potwierdza, że istotny wpływ na stopień zmian w składzie fazowym próbek wywierał poziom pH użytych roztworów, a tym samym obecność lub brak aktywnej materii żywej, produkującej obok biometanu także dwutlenek węgla, odpowiedzialny za dodatkowe i silny efekt karbonizacji.

Bazując na wynikach etapów omówionych powyżej oraz przeprowadzonych badań procesów i właściwości fazy γ -C₂S, stwierdziłem, że związek ten, mimo braku aktywności hydraulicznej, charakteryzuje się interesującymi właściwościami antykorozyjnymi, zwłaszcza w obecności fazy C₁₂A₇. W związku z tym podjąłem kolejne prace badawcze nad wpływem czynników biologicznych na właściwości fizykochemiczne cementu modelowego z dodatkiem fazy γ -C₂S.

Wyjściowy skład mineralny syntetycznego cementu przedstawiał się następująco: C₃S - 35%, β -C₂S - 16%, γ -C₂S+C₁₂A₇ (w tym 17,5% γ -C₂S i 7,5% C₁₂A₇), C₃A - 2%, C₄AF - 9% oraz około 6% gipsu. Dodatek około 18% γ -C₂S wraz z 7% majenitu został specjalnie zaprojektowany jako komponent wzmacniający właściwości antykorozyjne wiążących cementów portlandzkich. Ortokrzemian wapnia uzyskałem w wyniku specjalnej technologii przy kontrolowanym procesie syntezy i chłodzenia spieku samorozpadowego, w wyniku czego otrzymałem drobnoziarnisty proszek o powierzchni właściwej około 10 000 cm²/g i średniej wielkości ziaren poniżej 15 μ m.

Stwierdziłem, że w przypadku wszystkich preparatów cementu z dodatkiem fazy γ -C₂S i C₁₂A₇, roztwory wodne charakteryzowały się poziomem pH $\geq 11,86$, co wyklucza obecność aktywnych bakterii. Podkreślić należy jednolitość i pełne uszczelnienie mikrostruktury powierzchni przetomów próbek, związane z obecnością dodatku γ -C₂S i C₁₂A₇. Zastosowany dodatek stanowił barierę ochronną pomiędzy środowiskiem korozyjnym a matrycą zaczynu cementowego. Wykryłem równocześnie obecność faz powstających w procesie hydratacji – najprawdopodobniej amorficznych związków wodorotlenków i węglanów wapnia, wraz z krystalitami przypominającymi morfologią C-S-H. Uzyskane wyniki analizy atomowej wykluczyły możliwość oznaczenia tej fazy jako odmiany uwodnionych krzemianów wapnia. Stwierdziłem również obecność fazy Ca(OH)₂, tym razem różniącą się diametralnie od morfologii znanych form wodorotlenku wapnia. Analizy hydratyzujących preparatów syntetycznego cementu z dodatkiem γ -C₂S i C₁₂A₇, wykonane technikami SEM, wykazały prawie zawsze jednolitą powierzchnię przetomów próbek, regularnie wypełnioną białymi produktami reakcji. W próbkach można było również spotkać nieliczne większe skupiska hydratów oraz dodatkowo ziarna ortokrzemianu wapnia.

Preparaty związanego cementu, we wszystkich badanych mediach korozyjnych, wykazywały najwyższą twardość. Mikrostruktura próbki ujawniała jej wyjątkową szczelność, w której wszystkie przestrzenie były w pełni wypełnione produktami hydratacji C₁₂A₇ i γ -C₂S. Taki model budowy matrycy cementowej uniemożliwiał i ograniczał penetrację wnętrza próbki przez czynniki korozyjne.



Rys. 1. Mikrostruktura zaczynu cementowego z dodatkiem C₁₂A₇ i γ -C₂S.

Jednocześnie wiedza na temat metod otrzymywania i modelowania właściwości faz γ -C₂S i C₁₂A₇ pozwoliła ustalić odpowiedni dodatek podwyższający odporność na korozję biologiczną zaczynów cementowych stosowanych do budowy potencjalnych bioreaktorów. Dodatek ten, przy wysokim stopniu rozdrobnienia i homogenizacji łącznie z cementem portlandzkim, umożliwił uzyskanie wysokiej szczelności matrycy cementowej podczas procesów hydratacji, co blokowało ewentualne postępy korozji biologicznej, jednocześnie podwyższając wytrzymałość związanego materiału.

Oprócz zagadnień związanych z dodatkiem fazy γ -C₂S, rozwijałem możliwości zwiększenia odporności przeciwkorozyjnej zaczynów poprzez zastosowanie dodatków określonych faz glinianów i glinożelazianów wapnia. Ponieważ oba badane dodatki stanowią w pewnym sensie rozwinięcie typowego składu mineralnego cementów portlandzkich, z całą pewnością możliwe jest ich łączne użycie, co będzie przedmiotem dalszych badań.

Przedstawiony cykl publikacji jest wynikiem szeregu prac badawczych z zakresu dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Szczególnie istotne dla inżynierii środowiska są badania dotyczące wpływu agresji biologicznej na skład syntetycznych minerałów klinkierowych oraz faz zaczynów cementowych i modelowych układów cementowych. Opracowanie nowych, odpornych na korozję biologiczną materiałów budowlanych przyczynia się do zwiększenia trwałości i niezawodności obiektów infrastrukturalnych, takich jak zbiorniki na ścieki i elementy systemów wodno-kanalizacyjnych. Dzięki temu możliwe jest lepsze zarządzanie zasobami wodnymi oraz ochrona środowiska przed zanieczyszczeniami.

W kontekście górnictwa, identyfikacja i eliminacja składników podatnych na korozję biologiczną w materiałach cementowych jest kluczowa dla poprawy trwałości i bezpieczeństwa konstrukcji górniczych. Trwałe i odporne na korozję spoiwa mogą znacznie zmniejszyć ryzyko awarii struktur takich jak szyby górnicze czy systemy odwadniające, co jest istotne dla zapewnienia ciągłości i efektywności operacji górniczych.

W dziedzinie energetyki, a szczególnie bioenergetyki, opracowanie nowoczesnych spoiw specjalnych odpornych na korozję biologiczną ma istotne znaczenie dla zwiększenia trwałości instalacji do produkcji biogazu. Reaktory biogazowni, narażone na intensywne działanie czynników biologicznych, wymagają materiałów, które zapewnią ich długotrwałą i niezawodną pracę. Innowacyjnym rozwiązaniem jest spoiwo specjalne opracowane w oparciu o aktywny spiek samorozpadowy, w którym wyeliminowane jest zużycie energii na jego mielenie oraz zabezpiecza bioreaktory przed korozją. Tym samym, cykl przedstawionych publikacji wspiera rozwój zrównoważonych źródeł energii i przyczynia się do poprawy bezpieczeństwa energetycznego.

Przedstawione osiągnięcie nie tylko wnosi istotne wartości naukowe, ale również przyczynia się do praktycznych zastosowań w kluczowych sektorach przemysłowych, wspierając rozwój technologii i materiałów, które są fundamentem nowoczesnej inżynierii środowiska, górnictwa oraz energetyki.

IV.2 SZCZEGÓŁOWA LISTA UZYSKANYCH PATENTÓW, LICENCJI PRZEMYSŁOWEJ ORAZ ZGŁOSZEŃ PATENTOWYCH - DRUGIE OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE

- I. *Sposób otrzymywania anhydrytu i koagulantu z odpadów żelazonośnych*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie; wynalazca: **PYZALSKI M.**, Browarski R., Browarski P., Pyzalski M. Zając M., Brylewski T. Opis zgłoszeniowy wynalazku ; PL412307A1 ; Opubl. 2016-11-21. Zgłosz. nr P.412307 z dn. **2015-05-11**. Biuletyn Urzędu Patentowego. 2016, nr 24, s. 14-15.
- II. Urząd Patentowy RP stwierdza, że dnia **2017-02-17** przyjęto w formie elektronicznej wnioski o udzielenie patentu na wynalazek pt.: *Sposób kompleksowej utylizacji odpadów stalowniczych przy produkcji koagulantów nieorganicznych do uzdatniania wód i oczyszczania ścieków*. Zgłoszenie oznaczono numerem: P.420581. Zgłaszający: **PYZALSKI M.**, Kraków, POLSKA
- III. Urząd Patentowy RP stwierdza, że dnia **2017-02-05** przyjęto w formie elektronicznej wnioski o udzielenie patentu na wynalazek pt.: *Sposób otrzymywania betonu specjalnego o wysokim stopniu uwodnienia do produkcji obciążników siodłowych i pierścieniowych*. Zgłoszenie oznaczono numerem: P.420431. Zgłaszający: **PYZALSKI M.**, Kraków, POLSKA

- IV. *Sposób otrzymywania spoiwa mineralnego o wysokim stopniu uwodnienia*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie ; wynalazca: **PYZALSKI M.** Opis zgłoszeniowy wynalazku; PL422363A1; Opubl. 2019-01-28. Zgłosz. nr P.422363 z dn. **2017-07-26** . Biuletyn Urzędu Patentowego. 2019, nr 3, s. 16.
- V. Urząd Patentowy RP stwierdza, że dnia **2017-08-21** przyjęto w formie elektronicznej wnioski o udzielenie patentu na wynalazek pt.: *Sposób kompleksowej utylizacji odpadów zwanych miałem z osadników wód dołowych powstających podczas urobku węgla kamiennego*. Zgłoszenie oznaczono numerem: P.422607. Zgłaszający: **PYZALSKI M**, Kraków, POLSKA
- VI. *Cement do zastosowań w obniżonych temperaturach*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wynalazca: **PYZALSKI M.**, Małolepszy J., Pyzalski M., Łój G. Opis patentowy ; PL231221B1 ; Udziel. 2018-10-15 ; Opubl. 2019-02-28.
- VII. *Sposób otrzymywania cementu bezskurczowego*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wynalazca: Małolepszy J., Dyczek J., Konik Z., **PYZALSKI M.** Opis patentowy ; PL229864B1 ; Udziel. 2018-04-24 ; Opubl. 2018-08-31
- VIII. Udzielenie licencji w dniu 19.03.2019 firmie FESO sp. z o.o. z siedzibą przy ul. Wolności 22, 42-500 Będzin, na wynalazek zatytułowany "*Sposób otrzymywania anhydrytu i koagulantu z odpadów żelazonośnych*".

IV.2.1 OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ TECHNOLOGICZNYCH

W ramach drugiego osiągnięcia naukowego, w rozumieniu ustawy, które przedstawiam jako podstawę do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego, zrealizowałem szereg oryginalnych osiągnięć technologicznych. Osiągnięcia te obejmują uzyskane patenty, licencje przemysłową oraz zgłoszenia patentowe. W niniejszym opracowaniu omówię szczegółowo te dokonania, podkreślając ich znaczenie i wpływ na rozwój technologii w mojej dziedzinie.

Ważnym przedsięwzięciem technologicznym z perspektywy ochrony środowiska było **osiągnięcie I**, w którym stworzyłem kompleksową metodę zagospodarowania odpadów żelazonośnych poprzez wytwarzanie koagulantu i anhydrytu, wykorzystywanych w sektorze oczyszczalni ścieków oraz w przemyśle materiałów budowlanych. Najistotniejszym z moich sukcesów była utylizacja szkodliwych odpadów żelazonośnych zdeponowanych w Zakładach Wyrobów Metalowych S.A. w Sławkowie poprzez wyługowanie z nich związków żelaza oraz jednoczesną produkcję anhydrytu, mającego zastosowanie w chemii budowlanej i produkcji cementu portlandzkiego.

Wytwarzanie anhydrytu zazwyczaj wymaga prażenia i wypalania gipsu dwuwodnego w temperaturze od 250 do 450°C, co wiąże się z wysokimi kosztami energetycznymi. Moja innowacyjna metoda, oprócz wytwarzania koagulantów na drodze chemicznej ekstrakcji związków żelaza, umożliwia jednocześnie uzyskanie reaktywnego anhydrytu bez emisji CO₂ do atmosfery, co jest kluczowe dla ochrony środowiska. Dzięki temu rozwiązaniu można zlikwidować niebezpieczne składowiska, których ilość szacuje się na około 150 tysięcy ton, umożliwiając odzyskanie około 15 tysięcy ton czystego żelaza i 105 tysięcy ton anhydrytu.

Niewątpliwym sukcesem opracowanej technologii jest komercjalizacja, osiągnięta dzięki udzieleniu licencji na to rozwiązanie (**osiągnięcie VIII**). Umowa została zawarta między Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie, reprezentowaną przez Prof. Jerzego Lisa, Rektora AGH, a firmą FESO Sp. z o.o. Technologia ta została skomercjalizowana na mocy umowy licencyjnej zawartej w 2019 roku.

Kontynuacją prac technologicznych było **osiągnięcie II**, które dotyczyło opracowania kompleksowego sposobu utylizacji odpadów powstających przy produkcji elementów z żelaza i stali. Odpady te, pochodzące głównie z procesów walcowania czy oczyszczania powierzchni prętów i blach, stanowią bazę do produkcji koagulantów nieorganicznych stosowanych w przemyśle oczyszczania ścieków. Badane przeze mnie odpady najczęściej występują w postaci blaszek, łusek lub pyłu o niewielkich wymiarach. W zależności od źródła pochodzenia w ich składzie mogą dominować różne fazy żelaza i stali, obok których występują także tlenki i wodorotlenki tych metali.

W moim wynalazku zastosowałem kompleksowe zagospodarowanie odpadu, polegające na tym, że z wytypowanej frakcji żelaza i stali produkuje się koagulant do oczyszczania i uzdatniania wód oraz ścieków, tworząc pełnowartościowy produkt stosowany w ochronie środowiska przy całkowitej utylizacji uciążliwych odpadów. Istota wynalazku polegała na zmieszaniu w odpowiednich proporcjach odpadów zawierających Fe^{3+} , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oraz wodorotlenki żelaza, które mają odpowiednią powierzchnię właściwą oraz aktywne centra na powierzchni ziaren (fusek), z kwasem siarkowym ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oraz jego roztworami wodnymi. Metoda ta wdraża strategię zrównoważonego rozwoju i w znacznym stopniu przyczyniła się do rozwiązania problemu wykorzystania pylastych frakcji odpadów żelaznych i stalowych.

Osiągnięciem III było opracowanie sposobu otrzymywania betonu specjalnego o wysokim stopniu uwodnienia, zawierającego specjalny cement o modelowym czasie wiązania. Ten rodzaj betonu znajduje zastosowanie głównie przy produkcji obciążników siodłowych i pierścieniowych używanych do obciążania rur gazociągów przesyłowych, przez które transportowana jest ropa naftowa oraz inne media pod wysokimi ciśnieniami. Ponadto beton ten może być stosowany do wzmacniania, uszczelniania i naprawiania infrastruktury hydrotechnicznej, zwłaszcza przeciwpowodziowej, oraz do wykonania ekranów uszczelniających i chroniących przed promieniowaniem i dyfuzją agresywnych mediów, w tym korozją biologiczną. Ze względu na jego skład chemiczny i fazowy, beton ten znajduje również zastosowanie w przemyśle materiałów budowlanych, w tym przy produkcji elementów dla elektrowni jądrowych. W opracowanej technologii użyłem jako dodatku odpadowego siarczanu baru z płuczek wiertniczych, które zawierają 95% BaSO_4 . Płuczki te są uciążliwym odpadem w przemyśle wiertniczym, a zawarty w nich siarczan baru jest doskonałym wypełnieniem betonu, zwiększając masę obciążników siodłowych i pierścieniowych stosowanych w przemyśle gazowniczym i innych gałęziach przemysłu przesyłowego. Wysoka gęstość siarczanu baru ($4,6 \text{ g/cm}^3$) jest kluczowa dla tych zastosowań, a niski współczynnik rozpuszczalności sprawia, że beton jest odporny na wyfukowanie przez agresywne media. Trwałość obciążników wykonanych z tego betonu jest znacznie zwiększona dzięki specjalnemu cementowi i wysokiemu stopniowi uwodnienia. Dodatkowo, możliwość wykorzystania tego betonu do ochrony przed promieniotwórczością podkreśla jego potencjał w energetyce jądrowej. Opracowany przeze mnie wynalazek, dzięki zastosowaniu technologii wytwarzania betonu specjalnego z wysoką tolerancją na współczynnik wodno-cementowy, przyczynia się także do ograniczenia emisji CO_2 do atmosfery. Produkcja takiego betonu z dodatkiem odpadów z płuczek wiertniczych nie tylko chroni środowisko, ale także wspiera zrównoważony rozwój.

Zwieńczeniem szeregu prac naukowo-badawczych wykonywanych dla sektora przemysłowego, ze szczególnym uwzględnieniem firmy DSI Schaum Chemie Sp. z o.o., było rozwiązanie problemu technologicznego opisanego w **osiągnięciu IV**. To osiągnięcie wiązało się z moimi wcześniejszymi badaniami nad opracowaniem składu spoiwa górniczego o wysokim stopniu uwodnienia oraz kompleksowej produkcji anhydrytu i koagulantu do uzdatniania wód. Wykorzystanie bezwodnego siarczanu wapnia, otrzymanego w procesie rekultywacji odpadów żelazonośnych, łączyło wcześniejsze odkrycia z szerokim zakresem prac realizowanych dla sektora górniczego. W wyniku zastosowania otrzymanego anhydrytu, pochodzącego z kompleksowej utylizacji odpadów żelazonośnych, opracowałem spoiwo mineralne o wysokim stopniu uwodnienia, znajdujące zastosowanie w przemyśle materiałów budowlanych oraz szeroko rozumianej chemii budowlanej, w tym także w górnictwie podziemnym. Specjalne zestawienie składników, takich jak anhydryt, cement portlandzki i cement glinowy, spowodowało krystalizację fazy ettrygitu nadającej charakterystyczną mikrostrukturę zaczynu cementowego. Dzięki temu spoiwo charakteryzowało się szybkim wiązaniem, elastycznością oraz odpornością na ogień. Spoiwo o wysokim stopniu uwodnienia znalazło zastosowanie nie tylko w budownictwie i górnictwie podziemnym do budowy chodników i tam chroniących przed wybuchem metanu, ale także w szeroko rozumianej chemii budowlanej. Skład mieszanki surowcowej, dzięki wysokiemu współczynnikowi wodno-materiałowemu, wpłynął na redukcję emisji CO_2 do atmosfery, co ma istotny wpływ na efektywność zastosowania takiego zaczynu oraz na ochronę środowiska.

Moim istotnym osiągnięciem w dziedzinie innowacji i zrównoważonego rozwoju jest realizacja **osiągnięcia V**, dotyczącego metody kompleksowej utylizacji odpadów przemysłowych, zwłaszcza miału z osadników wód dołowych związanych z wydobyciem węgla kamiennego. Nowatorski proces

umożliwia przetworzenie tych odpadów na materiały używane w produkcji ceramiki budowlanej oraz w specjalistycznym budownictwie. Głównym celem mojego rozwiązania jest efektywne zagospodarowanie miały z osadników wód dołowych poprzez produkcję pustaków ceramicznych, cegieł pełnych i drążonych, wyrobów drenarskich oraz klinkierowych. Wytworzone produkty charakteryzują się porowatą lub spieczoną strukturą, co zapewnia im odpowiednią wytrzymałość i właściwości techniczne. Dodatkowo, specjalne spoiwo o wysokim stopniu uwodnienia, wytwarzane w ramach tego procesu, może być stosowane do wzmacniania i zabezpieczania wałów przeciwpowodziowych, w górnictwie do wypełniania przestrzeni górotworowych oraz do budowy tam przeciwybuchowych i chodników. Istota rozwiązania polega na kompleksowej utylizacji odpadów zawierających tlenki SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 oraz straty prażenia. Proces obejmuje suszenie odpadów, mielenie półproduktów do odpowiedniej frakcji, uplastycznienie z użyciem wody, formowanie oraz wypalanie w temperaturze od 700°C do 1500°C . Powstałe w ten sposób produkty cechują się wysoką wytrzymałością na zginanie oraz odpowiednimi właściwościami termoizolacyjnymi. Zaletą tego rozwiązania jest pełna utylizacja odpadów z osadników wód dołowych, co redukuje ilość odpadów oraz ich negatywny wpływ na środowisko. Wytworzone materiały znajdują szerokie zastosowanie w budownictwie, poprawiając jakość i trwałość konstrukcji. Dzięki temu wynalazkowi możliwe jest wdrażanie strategii zrównoważonego rozwoju przez bezpieczne i efektywne zarządzanie odpadami przemysłowymi.

Dalsza praca wynalazcza była powiązana z efektami dwóch projektów naukowo-badawczych finansowanych przez Komitet Badań Naukowych oraz moją pracą doktorską poświęconą analizie fazy glinoferrytowej i jej potencjału aplikacyjnego w warunkach przemysłowych. Efektem tych badań było opracowanie przez mnie wynalazku, który stanowi **osiągnięcie VI** - cementu do stosowania w obniżonych temperaturach, specjalnie dostosowanego do potrzeb budownictwa zimowego.

W budownictwie zimowym powszechnie stosuje się różnorodne domieszki do betonowania w niskich temperaturach, takie jak sole bezchlorowe, domieszki powietrzające oraz domieszki modyfikujące i usprawniające. Mój wynalazek polegał na opracowaniu cementu, który charakteryzuje się wysokim ciepłem hydratacji (485 J/g) oraz wysokimi początkowymi wytrzymałościami, co umożliwia proces wiązania i twardnienia nawet przy ujemnych temperaturach. Cement przeznaczony do zastosowań w obniżonych temperaturach znajduje zastosowanie przede wszystkim w produkcji spoiw, zapraw oraz betonów, które są używane tam, gdzie wymagane jest szybkie osiągnięcie wysokich wytrzymałości, na przykład podczas prac zimowych, naprawy płyt lotniskowych oraz innych napraw wymagających szybkiego wzrostu wytrzymałości przy jednoczesnym występowaniu niskich temperatur. Opracowany cement jest również odporny na korozję chemiczną, nie tracąc przy tym parametrów wytrzymałościowych.

Kontynuacja moich badań naukowych w ramach programu NCBiR INITECH koncentrowała się na analizie uwarunkowań oraz badaniach możliwości wykorzystania wybranych UPS (uboczne produkty spalania) w budownictwie i inżynierii lądowej. Projekt INITECH skupiał się na potencjalnym wykorzystaniu ubocznych produktów powstałych ze spalania węgla kamiennego i brunatnego. Współpracując z Dr Zofią Konik oraz Prof. Jerzym Dyczkiem, prowadziłem badania nad opracowaniem technologii sporządzania mieszanek ekspansywnych i bezskurczowych z wykorzystaniem odpowiednio separowanych frakcji popiołowych do produkcji dodatków kompensujących skurcz naturalny cementów powszechnego użytku. **Osiągnięcie VII**, które uzyskało ochronę w Urzędzie Patentowym RP, dotyczyło sposobu otrzymywania cementu bezskurczowego, stosowanego głównie w budownictwie specjalnym, takim jak budowa i naprawa płyt lotniskowych oraz innych konstrukcji wymagających szybkiego wzrostu wytrzymałości [50]. Badania nad możliwościami zagospodarowania frakcji ziarnowych popiołu lotnego koncentrowały się na UPS-ach z elektrowni Pątnów, gdzie popiół lotny pochodził z procesu spalania węgla brunatnego. Przeprowadziłem badania na kilku frakcjach popiołu oraz na frakcji odniesienia. Uzyskane wyniki wskazywały, że zarówno popiół lotny wyjściowy, jak i badane frakcje ziarnowe ($0\text{-}30 \mu\text{m}$ i $30\text{-}100 \mu\text{m}$) ze względu na skład fazowy miały zbliżone właściwości do mieszanki ekspansywnej.

Aby uzyskać cement spełniający normy na cement ekspansywny, ilość dodatku popiołu lotnego i badanych frakcji do cementu portlandzkiego musiała być każdorazowo ustalana doświadczalnie.

Popiół lotny i jego badane frakcje ziarnowe, wzbogacone odpowiednią ilością fazy glinianowej (cement glinowy), charakteryzowały się właściwościami mieszanki szybkotwardniejącej o wysokich wytrzymałościach początkowych. Optymalną ilość dodatku mieszanki do cementu również trzeba było ustalić eksperymentalnie. Zbyt duże odstępstwa w składzie chemicznym i fazowym popiołu wyjściowego oraz jego frakcjach ziarnowych mogły stanowić wyzwanie w kontekście skutecznego zagospodarowania tych materiałów zgodnie z uzyskanymi wynikami badań.

Reasumując można wskazać, że cykl osiągnięć technologicznych przedstawiony w niniejszym wniosku obejmuje patenty, licencje przemysłowe oraz zgłoszenia patentowe wpisujące się merytorycznie w dyscyplinę inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Szczególnie ważnym przedsięwzięciem technologicznym z perspektywy ochrony środowiska było stworzenie kompleksowej metody zagospodarowania odpadów żelazonośnych. Metoda ta przynosi podwójną korzyść dla środowiska. Po pierwsze, umożliwia kompleksową utylizację szkodliwych odpadów żelazonośnych, które zanieczyszczają wody gruntowe, eliminując tym samym ich negatywny wpływ na ekosystemy. Po drugie, metoda ta pozwala na jednoczesne wyprodukowanie koagulantu do oczyszczania ścieków oraz anhydrytu bez konieczności jego obróbki termicznej, co zmniejsza zużycie energii i emisję CO₂, w przeciwieństwie do tradycyjnego procesu prażenia gipsu.

Kluczowe korzyści dla ochrony środowiska związane z opracowaniem technologii produkcji cementu bezskurczowego z wykorzystaniem ubocznych produktów spalania z elektrowni Pątnów, to wykorzystanie odpadów w postaci popiołu lotnego, który jest produktem ubocznym spalania węgla. Odpad ten znajduje zastosowanie w produkcji cementu, co ogranicza ilość odpadów trafiających na składowiska. Redukcja zużycia surowców kopalnych poprzez wykorzystanie odpadów przemysłowych, przyczynia się do oszczędności zasobów naturalnych. Wykorzystanie popiołu lotnego w cementach bezskurczowych zmniejsza emisję CO₂ związaną z produkcją cementu portlandzkiego. Cement bezskurczowy o wysokich wytrzymałościach początkowych przedłuża żywotność budowli, zmniejszając potrzebę ich częstych napraw i wymiany, co również ma pozytywny wpływ na środowisko.

W kontekście górnictwa, opracowane spoiwo mineralne o wysokim stopniu uwodnienia, uzyskane z kompleksowej utylizacji odpadów żelazonośnych, znalazło zastosowanie w budownictwie podziemnym oraz chemii budowlanej. Spoiwo to, dzięki swojej odporności na ogień i elastyczności, jest wykorzystywane do budowy chodników i tam przeciwwybuchowych, co znacząco zwiększa bezpieczeństwo operacji górniczych. Ważnym aspektem jest również fakt, że na jedną porcję spoiwa dodaje się dwie porcje wody, zachowując przy tym konstrukcyjne właściwości. Taki skład pozwala na ograniczenie emisji CO₂ poprzez zwiększenie udziału ekologicznej wody kosztem spoiwa, którego produkcja jest energochłonna i związana z emisją CO₂.

W dziedzinie energetyki, osiągnięcia technologiczne dotyczące produkcji specjalnego betonu o wysokim stopniu uwodnienia mają kluczowe znaczenie dla zwiększenia efektywności i trwałości instalacji energetycznych. Beton ten, dzięki swojej odporności na agresywne media, jest stosowany w budowie obciążników do rur gazociągów oraz w ochronie przed promieniowaniem w elektrowniach jądrowych. Co więcej, w produkcji tego betonu wykorzystywana jest odpadowa płuczka barytowa, która dzięki swojej dużej gęstości pozwala na ograniczenie dodatku kruszywa naturalnego. To z kolei zmniejsza eksploatację naturalnych zasobów i wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju.

Dalsze innowacje, takie jak metoda kompleksowej utylizacji odpadów przemysłowych poprzez produkcję materiałów ceramicznych, przyczyniają się do zrównoważonego rozwoju i redukcji negatywnego wpływu na środowisko. Wytwarzane produkty znajdują szerokie zastosowanie w budownictwie, poprawiając jakość i trwałość konstrukcji.

Przedstawione osiągnięcia, udokumentowane patentami i licencjami przemysłowymi, świadczą o praktycznej wartości i użyteczności opracowanych technologii. Liczne zgłoszenia patentowe dowodzą, że badania nad nowymi rozwiązaniami i innowacjami są ciągle prowadzone, co może przynieść znaczące korzyści ekonomiczne i technologiczne.

Cykl osiągnięć technologicznych nie tylko wnosi istotne wartości naukowe, ale również ma szerokie zastosowanie praktyczne, wspierając rozwój inżynierii środowiska, górnictwa oraz energetyki. Dzięki innowacyjnym rozwiązaniom możliwe jest lepsze zarządzanie zasobami, zwiększenie trwałości

materiałów oraz ochrona środowiska, co jest kluczowe dla współczesnych wyzwań przemysłowych i ekologicznych.

Uzyskane patenty dokumentują unikalne rozwiązania techniczne, które zostały wdrożone i chronione prawnie. Dzięki nim mogłem wprowadzić nowe produkty i technologie na rynek, co potwierdza ich praktyczną wartość i użyteczność. Licencje przemysłowe, wydane na podstawie moich zgłoszeń, świadczą o zainteresowaniu ze strony przemysłu oraz o potencjale komercyjnym wytworzonych przeze mnie oryginalnych rozwiązań. Wskazują one na możliwość szerokiego zastosowania opracowanych technologii w różnych sektorach gospodarki. Zgłoszenia patentowe natomiast są dowodem na to, że stale pracuję nad nowymi rozwiązaniami i innowacjami. Proces zgłoszeniowy jest pierwszym krokiem w kierunku uzyskania ochrony prawnej dla kolejnych innowacji, które mogą przynieść znaczące korzyści ekonomiczne i technologiczne.

Przedstawione osiągnięcia w zakresie uzyskanych patentów, licencji przemysłowych oraz zgłoszeń patentowych stanowią solidną podstawę badawczą, pokazując mój aktywny wkład w rozwój nauki i technologii w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

IV. 3 NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

1. Istotny wkład cyklu publikacji stanowiącego osiągnięcie naukowe do rozwoju dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka obejmuje:

- Oznaczenie wpływu agresji biologicznej na skład fazowy zaczynów cementowych i syntetycznych minerałów klinkierowych w celu zrozumienia oraz kontroli procesów degradacji matrycy cementowej które są kluczowe dla trwałości infrastruktury budowlanej w inżynierii środowiska.
- Zaproponowanie mechanizmu inteligentnej ochrony zaczynów cementowych przed korozją biologiczną poprzez dodatek aktywnego spieku samorozpadowego dla zapewnienia trwałości i niezawodności obiektów infrastrukturalnych, takich jak reaktory w biogazowniach, zbiorniki na ścieki i elementy systemów wodno-kanalizacyjnych.
- Opracowanie koncepcji modelowego cementu specjalnego i dodatku mineralnego do budowy reaktorów fermentacyjnych w biogazowniach, z uwzględnieniem dodatku samorozpadowego spieku składającego się z glinianów wapnia, gamma ortokrzemianu wapnia oraz glinożelazianów wapnia. Zastosowanie modelowego cementu w reaktorach fermentacyjnych poprawi efektywność i trwałość instalacji biogazowni, przyczyniając się do bardziej ekologicznej produkcji energii. Ponadto zastosowanie samorozpadowego spieku eliminuje potrzebę energochłonnego procesu mielenia, co znacząco redukuje nakłady energetyczne i wspiera zrównoważony rozwój.

2. Istotny wkład w rozwoju dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka w wyniku opracowania oryginalnego osiągnięcia technologicznego, do którego zaliczam uzyskane patenty, licencje przemysłowe oraz zgłoszenia patentowe, to:

- Uzyskanie patentu dotyczącego opracowania technologii produkcji cementu bezskurczowego w wyniku zagospodarowania surowców odpadowych pochodzących z elektrociepłowni Pątnów. Wykorzystanie odpadów przemysłowych minimalizuje negatywny wpływ na środowisko oraz przekształca je w wartościowy produkt, co przyczynia się do zrównoważonego rozwoju i efektywnego zarządzania zasobami. Technologia ta wspiera również sektor energetyczny poprzez redukcję generowanych przez niego odpadów, promując tym samym ekologię.
- Uzyskanie patentu dotyczącego opracowania technologii produkcji niskoenergetycznego cementu do zastosowania w ujemnych temperaturach, z dodatkiem glinożelazianów wapnia otrzymywanych w temperaturze syntezy o 150°C niższej niż cementy powszechnego użytku. Technologia w inżynierii środowiska może znacząco poprawić trwałość i efektywność infrastruktury krytycznej. Ponadto niskoenergetyczny proces produkcji cementu redukuje

zużycie energii, co przyczynia się do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. Wspiera to zrównoważony rozwój, minimalizując wpływ na środowisko naturalne i promując odpowiedzialne zarządzanie zasobami.

- Opracowanie kompleksowego rozwiązania technologicznego związanego z utylizacją uciążliwych odpadów potrawiennych przy jednoczesnym uzyskaniu dwóch pełnowartościowych produktów: anhydrytu oraz koagulantu stosowanego do oczyszczania ścieków. Technologia rozwiązuje problem utylizacji odpadów, ale również wspiera zrównoważony rozwój poprzez produkcję wartościowych materiałów, które mogą być wykorzystane w przemyśle budowlanym i w procesach oczyszczania ścieków, przyczyniając się do ochrony środowiska
- Komerccjalizacja kompleksowej technologii utylizacji odpadów potrawiennych poprzez udzielenie licencji na rozwiązanie technologiczne firmie FESO Sp. z o.o.

V. INFORMACJE O POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘCIACH

V.1 DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA DO UZYSKANIA STOPNIA DOKTORA

Działalność naukową rozpocząłem jeszcze przed studiami uczestnicząc w realizacji wielu prac naukowo badawczych prowadzonych na AGH w Krakowie. Już wtedy byłem członkiem zespołów badawczych pracujących nad fazami glinianów wapnia w zakresie ich aktywności oraz możliwości ich aplikacji w technologii materiałów wiążących. Badania skupiały się głównie nad wyznaczeniem odmian polimorficznych fazy $C_{12}A_7$. Eksperymenty prowadzone były za pomocą termoanalyzera oraz metody dyfrakcji rentgenowskiej. Obróbki termiczne w termoanalyzerze „Setaram” prowadziłem w atmosferze powietrza i argonu w cyklu grzanie-studzenie przy ciśnieniu 1,3 Pa. Wyniki badań wskazywały, że najprawdopodobniej istnieją odmiany polimorficzne fazy majenitu a jednym z nich jest związek zbliżony do fazy C_5A_3 . [38]

Dalsze badania kontynuowałem podejmując próbę oznaczenia mechanizmu reakcji pomiędzy amorficznym węglem oraz metalicznym krzemem wykazując parametry kinetyczne procesu reakcji ich syntezy oraz wyznaczając ciepło tworzenia SiC. Badania realizowałem głównie przy użyciu kompleksowej analizy termicznej (kompleksowy analizator Setaram) połączonej z kalorymetrią. Wynikiem badań było określenie możliwości syntezy węgla krzemu SiC w przyjętych warunkach obróbki termicznej oraz wyznaczenie temperatur charakterystycznych tego procesu. Co najważniejsze, dokonałem pomiaru ciepła tworzenia się węgla krzemu odpowiadającego z dużą dokładnością teoretycznej jego wartości [39].

Innym kierunkiem badań był realizowany projekt w zakresie odnalezienia możliwości utylizacji żużli konwertorowych. Badania redukcji żużla realizowałem przy użyciu pieca łukowego. Poprzez modelowanie warunków procesów termicznych doprowadziłem do powstania dwóch faz: jednej metalicznej i drugiej niemetalicznej. Wyniki badań składu fazowego związków krystalicznych (niemetalicznej fazy) wykazywały skład zbliżony do namiarów surowcowych stosowanych podczas produkcji klinkieru portlandzkiego. W toku badań określiłem wraz z zespołem frakcje żużla, które mogłyby być wykorzystane w przemyśle do produkcji klinkieru cementowego. Określiłem również, że pozostałe frakcje ziarnowe żużla nadają się do zastosowania w przemyśle rolnym, jako pełnowartościowy nawóz. Wykazałem, że pozostałe fazy metaliczne mogą być wykorzystane w dalszych procesach w przemyśle metalurgicznym [40].

Prace powiązane z materiałami z udziałem węgla kontynuowałem w aspekcie badania zmian mikrostruktury przemysłowych materiałów o różnej porowatości przy pomocy pulsacyjnej chemicznej infiltracji parowej (PCVI). W pracy skupiłem się na badaniach infiltracji impulsowej. Wyniki badań wykazały złożony charakter procesu infiltracji ze względu na zmienną geometrię porów w badanych materiałach, niestabilność osnowy oraz wpływu naprężeń termicznych.

W wyniku badań wykazałem, iż na początkowych etapach procesu infiltracji można zaobserwować wyraźną poprawę odporności na utlenianie. [41]

Po ukończeniu studiów magisterskich rozpocząłem studia doktoranckie w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych pod opiekę Prof. dr hab. inż. Jana Małolepszego pełniącego wówczas funkcję kierownika katedry. W trakcie studiów doktoranckich zostałem zatrudniony w Akademii – Górniczo-Hutniczej w Krakowie na stanowisku technologa. Od początku pracy zawodowej moje zainteresowania naukowe dotyczyły zagadnień związanych z ochroną środowiska a konkretnie skupiały się na aspekcie zrównoważonej gospodarki ukierunkowanej na projektowaniu technologii niskoemisyjnych. Między innymi jedną z prac poświęconą niniejszej tematyce było oznaczenie zawartości szkła w krzemionkowych popiołach lotnych z wykorzystaniem metody ekstrakcji chemicznej oraz ilościowej analizy techniką Rietveld'a. Rentgenowska analiza ilościowa pozwoliła wyznaczyć zawartość fazy amorficznej, która miała dominujący udział w badanych popiołach i występowała na poziomie od 71 do 85%. Dla porównania w pracy oznaczyłem również udział fazy amorficznej przy pomocy klasycznej analizy chemicznej wykonanej metodą ekstrakcji. Wyniki badań wykazały, iż udział fazy waha się w granicach od 41 do 73%. Poza wynikami dotyczącymi udziału fazy bezpostaciowej wykazałem, że ekstrakcja chemiczna zwiększyła również udział fazy mullitu w popiołach. Wyekstrahowane próbki popiołów wykazały spadek udziału $[AlO_4]^{5-}$ w strukturze mullitu. Przetworzone chemicznie popioły o uziarnieniu 0-16 μm charakteryzowały się mniejszym udziałem kwarcu w stosunku do próbek odniesienia, co wiązało się z obecnością w tych popiołach głównie amorficznej formy krzemionki. [42]

Zainteresowania badawcze w dalszym etapie kariery skupiły się na zastosowaniu spoiw cementowych stosowanych w technologiach wiertniczych do geologicznego składowania CO_2 . Dwutlenek węgla powodujący korozję węglanową lub kwasowo-węglanową zaczynu cementowego reaguje głównie z portlandytem $Ca(OH)_2$, który wraz z uwodnionym krzemianem wapnia C-S-H jest głównym produktem reakcji podstawowych składników cementu (alitu i bellitu) z wodą. Węglan wapnia powstały w wyniku reakcji CO_2 i $Ca(OH)_2$ może występować w trzech odmianach polimorficznych $CaCO_3$ – kalcyt, aragonit i wateryt. Powyższą zależność udowodniły badania próbek pobranych z otworów wiertniczych wykonanych w celu intensyfikacji wydobycia ropy naftowej poprzez wykorzystanie CO_2 . Prawdopodobne jest, że w pierwszej płytce tworzy się wateryt, który następnie przekształca się w kalcyt. Aragonit jest zwykle fazą przejściową. W pracy badawczej przedstawiłem wyniki badań składu fazowego zaczynów cementowych, które mogą znaleźć zastosowanie w pracach wiertniczych do geologicznego składowania CO_2 . Wykazałem, że w zaczynach cementowych występują jednocześnie różne odmiany polimorficzne węglanu wapnia. Zaczyn wchodzący w kontakt z ługami i dwutlenkiem węgla wykazuje nie tylko obecność kalcytu, aragonitu i waterytu, ale także pewne fazy będące produktami chlorkowej korozji zaczynu cementowego. [43]

Dalszą pracą badawczą kontynuowałem w zakresie utylizacji odpadów wytwarzanych podczas produkcji energii ze źródeł odnawialnych. Paliwem alternatywnie stosowanym podczas bezpośredniego spalania lub współspalaniem z węglem była biomasa. Jak w przypadku węgla przy wykorzystaniu biomasy w energetyce towarzyszy powstawanie ubocznych produktów procesu spalania, przede wszystkim w postaci popiołów lotnych. Odpady te znacznie różnią się od tych powstających przy spalaniu węgla. Ich właściwości zależą przede wszystkim od spalanej biomasy i rodzaju kotła. Produkty uboczne spalania biomasy mają ograniczone zastosowanie gospodarcze ze względu na swoje specyficzne właściwości. Szczególnie problematyczne są popioły powstające podczas spalania w kotłach fluidalnych. W toku pracy oznaczyłem właściwości trzech popiołów powstałych ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych oraz jednego popiołu ze współspalania biomasy z węglem w kotle pyłowym dla tego samego rodzaju biopaliwa. Przeprowadziłem analizę składu chemicznego, która wykazała wysoką zawartość CaO i CaO_w , SO_3 i K_2O oraz niską zawartość SiO_2 i Al_2O_3 w porównaniu do popiołu ze współspalania biomasy. Analiza elementarna wskazała na wysoką zawartość: P, S, Cl, K, Ca oraz niższą zawartość chromu i kobaltu w popiołach ze spalania biomasy w porównaniu z popiołami ze współspalania. Wszystkie przeanalizowane popioły wykazały podobny skład granulometryczny. Szczególną uwagę zwróciłem na wymawialność zanieczyszczeń, która jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o wykorzystaniu odpadów w technologiach górniczych, wykorzystujących głównie mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z odsiarczania spalin wapniem. Odczyn odcieków z analizowanych popiołów okazał się być najniższy dla popiołów

powstających ze współspalania biomasy. Wartość pH odcieków wynosiła około 12 dla wszystkich badanych próbek. Wyniki wykazały wysoką wymawialność potasu i chlorków, charakterystyczną dla ubocznych produktów spalania biomasy oraz dużą wymawialność siarczanów ze względu na rodzaj zastosowanych kotłów. W składzie fazowym dominują węglany wapnia i potasu, kwarc, K_2SO_4 , halit, sylwit, CaO, MgO [44].

Cykliczne zaostrzenie przepisów dotyczących wykorzystania odnawialnych źródeł energii spowodowało zwiększenie ilości biomasy wykorzystywanej w przemyśle energetycznym. Taki stan rzeczy wynika z faktu, że emisja CO_2 ze spalania biomasy nie jest wliczana do całkowitej emisji ze spalania paliw, co skutkuje wskaźnikiem zerowej emisji dla biomasy. Jednocześnie, zgodnie z hierarchią metod zagospodarowania odpadów, recykling jest preferowaną opcją zagospodarowania produktów ubocznych powstających podczas produkcji energii. Zaistniała okoliczność wskazała dalsze kierunki moich zainteresowań badawczych, w których poddałem analizie popioły lotne powstające ze spalania biomasy (które ze względu na swój skład chemiczny można zaliczyć do popiołów krzemianowych) w kotłach pyłowych. Maksymalna teoretyczna zdolność wiązania dwutlenku węgla dla analizowanych popiołów lotnych pochodzących ze współspalania biomasy wynosi 8,03%. Analiza składu fazowego popiołów lotnych poddanych procesowi karbonatyzacji wykazała, oprócz składników zidentyfikowanych w czystych próbkach popiołów lotnych (SiO_2 , mulit), obecność węglanu wapnia – kalcytu – głównego produktu procesu karbonatyzacji, jak wykazałem na podstawie wyników analizy rentgenowskiej i termogravimetrycznej. Stopień karbonatyzacji określiłem na podstawie analizy wyników składu fazowego popiołów lotnych powstających ze współspalania biomasy i węgla kamiennego. Obliczony stopień nasycenia dwutlenkiem węgla wyniósł 1,51%. Proces karbonatyzacji potwierdza również obniżone pH ekstraktów wodnych, które spada od 11,96 dla czystych popiołów do 8,7 dla popiołów lotnych poddanych obróbce CO_2 . Ponadto proces nasycania dwutlenkiem węgla ograniczył wyplukiwanie zanieczyszczeń, w szczególności chlorków, siarczanów i potasu. [45]

Dalsze moje prace realizowałem w sektorze utylizacji odpadowych produktów powęglowych kierując badania na propagowaniu rozwoju czystych technologii w zakresie zagospodarowania oraz możliwości wykorzystania ich składu chemicznego i mineralnego. Obiektem moich badań stały się odpady wydobywcze charakteryzujące się różnymi właściwościami w zależności od etapu procesu wzbogacania węgla, na którym powstają. Pomimo coraz wydajniejszych technologii wzbogacania węgla, oprócz surowca mineralnego, w odpadach nadal znajduje się znaczna ilość węgla, który można odzyskiwać na różne sposoby. Po procesie odzysku węgla odpady są mokre (20-30%), mają konsystencję gęstej pasty i deponowane są na składowiskach, stanowiąc zagrożenie i uciążliwość dla środowiska. W pracy skupiłem się na charakterystyce surowca odpadowego oraz możliwości jego wykorzystania w produkcji materiałów budowlanych. Zbadałem składy mineralne metodami XRD i STA oraz charakterystykę właściwości termicznych materiału odpadowego za pomocą STA i mikroskopii grzewczej. Gazy uwolnione podczas termicznej obróbki materiału odpadowego analizowałem metodą EGA/MS. W trakcie badań zmierzyłem rozkład wielkości ziaren i obliczyłem powierzchnię właściwą próbek odpadu powęglowego. Przeprowadziłem wstępną analizę mającą na celu ocenę możliwości wykorzystania tych odpadów jako surowca do produkcji wypalanych ceramicznych materiałów budowlanych. W wyniku prac badawczych opracowałem technologie produkcji materiału ceramicznego do produkcji cegły oraz innych pokrewnych ceramicznych materiałów budowlanych [46].

V.2 DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA

W ramach rozszerzania moich zainteresowań naukowych dołączyłem do zespołu badawczego Pana Prof. dr hab. inż. Tomasza Brylewskiego, z którym uczestniczyłem w badaniach nad korozją a w zasadzie nad przeciwdziałaniem utleniania różnych materiałów ceramicznych. Jedną z prac naukowych poświęconych powyższej tematyce było stworzenie powłoki przeciwdziałającej utlenianiu stali ferrytycznej Crofer 22 H. W tej pracy badaną stal pokrywaliśmy spinelem $Mn_{1,45} Co_{1,45} Cu_{0,104}$ za pomocą elektroforezy. Po utlenianiu wysokotemperaturowym w warunkach cykli termicznych ocenialiśmy właściwości fizykochemiczne otrzymanego układu. Podczas 48-godzinnych cykli, które

obejmowały podgrzewanie próbek do temperatury 750°C lub 800°C, kinetyka utleniania stali powlekanej i niemodyfikowanej była w przybliżeniu zgodna z prawem szybkości parabolicznej. Stal niemodyfikowana utleniała się szybciej niż układ składający się z podłoża i powłoki. Spinel w swojej postaci masowej składał się wyłącznie z fazy heksagonalnej i wykazywał wysoką przewodność elektryczną. Z kolei powłoka $Mn_{1.45}Co_{1.45}Cu_{0.104}$ była zwrta i składała się z dwóch faz – heksagonalnej i tetragonalnej – i charakteryzowała się dobrą adhezją do podłoża metalicznego. Po badaniach cyklicznego utleniania przeprowadzonych dla dwóch badanych temperatur (750°C lub 800°C) stwierdziliśmy, że powłoka zapewnia znaczną poprawę właściwości elektrycznych stali ferrytycznej Crofer 22 H, co wykazały wartości rezystancji powierzchniowej zmierzone dla system stal/powłoka. Szybkość parowania chromu zmierzona dla tych próbek również wskazała, że powłoka może działać, jako skuteczna bariera przed tworzeniem się lotnych związków chromu. Spinel $Mn_{1.45}Co_{1.45}Cu_{0.104}$ można, zatem uznać za odpowiedni materiał do powlekania stali ferrytycznej Crofer 22 H, z ogniwami elektrolizera tlenkowego o średniej temperaturze jako docelowym zastosowaniem [47].

Kontynuacją zagadnień związanych z procesem utleniania stali był projekt dotyczący badań utleniania stali ferrytycznej 4016/1.4016, w składzie której występowało ok 16,3% wag. chrom. Badana stal posiadała także właściwości elektryczne w układzie warstw stal/zgorzelina. Eksperyment prowadziliśmy w celu określenia przydatności tej stali do konstrukcji metalowych interkonektorów w stosach ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem (SOFC) i ogniw elektrolizera ze stałym tlenkiem (SOEC). Jako materiał odniesienia wybrano stal ferrytyczną E-Brite, zawierającą do 26% wag. chromu. Badania kinetyki utleniania izotermicznego w wysokiej temperaturze przeprowadziłem na obu stalach w temperaturze 800°C dla 255, 505, 760 i 1010 hw atmosferze powietrza. Wskazane parametry stanu są reprezentatywne dla warunków występujących w obrębie przedziałów katodowych SOFC i przedziałów anodowych SOEC. Badania pomiaru rezystancji (ASR) przeprowadziłem na układach warstw stal/zgorzelina, uzyskanych po uprzednim utlenieniu obu stali w w/w warunkach, w powietrzu w zakresie temperatury 300–800°C przy użyciu metody czterech sond pseudo-DC. Na podstawie tych badań uzupełnionych obserwacjami morfologii, a także analizą składu chemicznego i fazowego utlenionych produktów, wykazałem przydatność stali ferrytycznej Nirosa 4016/1.4016 do wytwarzania interkonektorów w urządzeniach elektrochemicznych do konwersji energii działających w temperaturze 800°C [48].

Dalsze moja naukowe badania dotyczyły syntezy związków manganowo-kobaltowy ($Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$) które, otrzymałem za pomocą metody żelowej, używając EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) jako środka wiążącego mangan i kobalt w roztworach wodnych. W wyniku procesu powstał stabilny, amorficzny żel, który następnie był podgrzewany w powietrzu do temperatury 1153 K. Zmiany strukturalne i termiczne produktu powstałego po rozkładzie żelu w różnych temperaturach były badane przeze mnie za pomocą technik XRD (dyfrakcji rentgenowskiej), FTIR (spektroskopii w podczerwieni) oraz metod DSC/TG (analiz termicznych). Wyniki pokazały, że żel rozkładał się całkowicie w temperaturach powyżej 993 K, podczas gdy krystalizacja spinelu $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ o mieszanej strukturze tetragonalnej i sześcienniej rozpoczynała się już przy 553 K. Badania XRD i FTIR, które przeprowadziłem, wykazały, że udział fazy tetragonalnej wzrastał do temperatury 853 K, a potem nie zmieniał się w wyższych temperaturach. Dodatkowo, przy temperaturach 1033 i 1153 K, badania FTIR pokazały, że materiał przechodził częściową inwersję struktury spinelowej [49].

Równoległe z powyższymi badaniami kontynuowałem prace badawcze dotyczące wpływu dodatków związków fluoru i boru na proces syntezy i hydratacji glinianu wapnia (Ca_2). Analiza wykazała, że pełna synteza Ca_2 bez dodatków mineralizujących wymagała temperatury 1500°C. Jednak dodanie związków fluoru i boru w ilości 1% i 3% znacząco obniżyło temperaturę syntezy do zakresu 1100–1300°C. Moje badania wykazały, że dodatki związków fluoru nie prowadziły do powstania nowych związków z CaO i Al_2O_3 , z wyjątkiem fazy boranu wapnia ($Ca_3(BO_3)_2$) w określonych warunkach. Co więcej, parametry strukturalne zsyntezowanych faz glinianu wapnia pozostały niezmienione mimo użycia tych dodatków. Przeprowadzone przeze mnie badania hydratacyjne wykazały, że dodatki fluoru przyspieszają proces hydratacji, co może poprawić właściwości mechaniczne materiału, natomiast dodatki boru spowalniają reakcję z wodą. Wyniki te podkreślają znaczenie dodatków fluoru i boru w procesie syntezy oraz hydratacji glinianu wapnia, sugerując, że dalsze badania są potrzebne, aby optymalizować

ich praktyczne zastosowanie. Badania termogravimetryczne (TG), które wykonałem, potwierdziły wyniki uzyskane za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Dodatkowo, mikroskopia skaningowa (SEM), spektroskopia dyspersji energii (EDS) oraz mapy koncentracji pierwiastków, które przygotowałem, wykazały wyższy stosunek Al/Ca w próbkach oraz obecność heksagonalnych i regularnych produktów hydratacji [50].

Kolejne wyzwania badawcze skupiały się na opracowaniu powłoki $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) o grubości 50-100 μm , która została osadzona na ferrytycznej stali nierdzewnej Fe-25Cr metodą sitodruku. Sporządzoną zawieszinę przygotowałem przy użyciu drobnych proszków LSC zsyntetyzowanych metodą procesów żelowych EDTA. Stal pokryta LSC była utleniana w powietrzu w temperaturze 1073 K, co odpowiadało warunkom pracy katody SOFC, przez czas do 150 h. Podczas utleniania in-situ mierzyłem elektryczny opór kompozytów stal/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$. Produkty powstałe na próbkach po reakcji utleniania w wyniku ekspozycji w środowisku korozyjnym zbadałem za pomocą metod XRD, SEM-EDS i TEM-SAD. Przeprowadziłem również mikrostrukturalną, nanostrukturalną, fazową i chemiczną analizę powłok, koncentrując się na interfejsie powłoka/podłoże. W powyższych badaniach wykazałem, że powłoka LSC wchodzi w interakcję z utlenioną stalą w zastosowanych warunkach, tworząc wielowarstwową strefę interfejsu. Szczegółowe obserwacje TEM-SAD wskazały na powstawanie głównej warstwy składającej się z SrCrO_4 , będącej produktem reakcji $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ i skali Cr_2O_3 powstałej na powierzchni metalu. Powstawanie fazy SrCrO_4 skutkowało poprawą przewodnictwa elektrycznego kompozytowego materiału warstwowego typu metal/ceramika, co czyni go potencjalnie użytecznym jako materiał połączeniowy SOFC działający w testowanej temperaturze [51].

Dalsze badania naukowe kontynuowałem w zespole pani prof. dr hab. Agnieszki Sujak, realizując wspólną pracę doktorską jako promotor pomocniczy pani mgr Sandry Bulińskiej. Wspomniana praca poświęcona jest projektowaniu specjalnych cementów z wykorzystaniem odpadów z ekoenergetyki. Zagadnienia omówione w pracy dotyczyły przede wszystkim analizy danych na temat znaczenia recyklingu oraz jego wpływu na różne aspekty życia, od działalności domowej po działalność przemysłową. W pracy wykazałem, że konsekwentny wzrost produkcji odpadów w różnych sektorach gospodarki z jednej strony negatywnie wpływa na środowisko, a z drugiej inspiruje świat nauki do postępu cywilizacyjnego, napędzając tym samym w znacznym stopniu powszechne przyjęcie alternatywnej energii elektrycznej. Wysiłki naukowców na rzecz promowania recyklingu, opracowywania alternatywnych materiałów i poprawy praktyk zarządzania odpadami są kluczowe dla łagodzenia wpływu postępu cywilizacyjnego na środowisko. Dotyczy to również odpadów z odnawialnych źródeł energii, takich jak łopaty turbin wiatrowych czy odpady fotowoltaiczne. Wśród używanych materiałów wyróżniają się produkty kompozytowe wzmacniane włóknem szklanym ze względu na ich powszechne zastosowanie w wielu branżach. Chociaż oferują one wytrzymałość i trwałość, stwarzają problemy związane z utylizacją z powodu ich złożonego składu, co utrudnia recykling i przyczynia się do gromadzenia odpadów na składowiskach lub zanieczyszczenia środowiska. W pracy omówiłem metody utylizacji zużytych łopat turbin wiatrowych, koncentrując się na recyklingu szkła i włókna szklanego jako surowców wtórnych. Zasygnalizowałem kierunki oraz wyzwania technologiczne, normatywne i ekonomiczne, a także podkreśliłem potrzebę ciągłych badań i innowacji w praktykach zarządzania odpadami. Zbadałem również zastosowanie szkła i włókna szklanego w produkcji cementu oraz promowanie zasad zrównoważonego rozwoju w branży energii odnawialnej, dostosowując działania przemysłowe do zrównoważonego rozwoju ekologicznego na rzecz zielonej przyszłości [52].

Pracę naukową realizowałem również, prowadząc badania w innej gałęzi poświęconej produkcji alternatywnej energetyki, które skupiły się na badaniach spineli wysokiej entropii. Spinelowe materiały wysokiej entropii reprezentują szybko rozwijającą się grupę materiałów o specjalnych właściwościach fizykochemicznych, czyniących je odpowiednimi do zastosowań w energetyce wodorowej. W pracy badałem wpływ czystego wodoru pod wysokim ciśnieniem na stabilność chemiczną trzech próbek spieków HEO o strukturze spinelu. Wieloskładnikowe próbki HEO uzyskano poprzez syntezę mechanochemiczną (MS) w połączeniu z obróbką termiczną w wysokiej temperaturze. Zsyntezowane próbki badałem w atmosferze wodoru pod wysokim ciśnieniem za pomocą techniki Sieverta. Wyniki badań XRD, SEM i EDS jednoznacznie pokazały, że czysty wodór w

temperaturach do 250°C i pod ciśnieniem do 40 barów nie wpływa znacząco na strukturę i mikrostrukturę ceramiki $(Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)_3O_4$, co demonstrowuje jej potencjał do zastosowań w technologiach wodorowych [53].

VI. ODBYTE STAŻE NAUKOWE I WSPÓŁPRACA NAUKOWA

Moja działalność naukowa realizowana jest poprzez rozwijanie współpracy naukowej z następującymi ośrodkami:

- **Katedra Zarządzania w Budownictwie Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej**

Kierownik: dr hab. inż. Michał Juszczak, prof. PK

W roku 2023 nawiązałem współpracę z dr hab. inż. Michałem Juszczykiem, prof. PK wspólnie prowadzimy zadania naukowo-badawcze. Tematyka prac dotyczy innowacyjnych zagadnień związanych z materiałami wiążącymi oraz problematyką gospodarki, przetwarzania i utylizacji odpadów budowlanych, mających znaczenie dla różnych dziedzin nauki. W ramach współpracy realizowane są wspólne badania, opracowania naukowe, publikacje w międzynarodowych czasopismach naukowych oraz działania mające na celu popularyzację wiedzy. Jeden z mierzalnych efektów współpracy to wysoko punktowana publikacja (140 pkt.) z tzw. listy ministerialnej. Współpracę oceniam jako obiecującą, przyczyniającą się do rozwoju naukowego obu partnerów oraz pozytywnie wpływającą na rozwój naszej Katedry i Wydziałów.

- **Instytut Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk w Lublinie**

Kierownik: prof. dr hab. Mateusz Stasiak

W roku 2023 nawiązałem współpracę z Instytutem Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk w Lublinie, gdzie miałem przyjemność odbyć staż naukowy pod opieką prof. dr hab. Mateusza Stasiaka. Prace badawcze realizowałem w Laboratorium Materiałów Sypkich. Badania dotyczyły mechanicznych właściwości roślinnych materiałów sypkich, z uwzględnieniem biomasy rozdrobnionej oraz modelowania procesów z jej udziałem. Rezultatem stażu oraz badań w Instytucie jest publikacja dotycząca specjalnych materiałów wiążących stosowanych w ekoenergetyce. Praca ta wnosi istotny wkład w rozwój tej dziedziny, prezentując innowacyjne rozwiązania w zakresie zastosowania cementów glinowych w energetyce ekologicznej.

- **Katedra Nauki o Materiałach Politechniki Rzeszowska**

Kierownik: dr hab. inż. Marcin Drajewicz

Współpracę z dr hab. inż. Marcinem Drajewiczem nawiązałem w 2023 roku. Efektem tej współpracy był staż naukowy w Katedrze Nauki o Materiałach w Uczelnianym Laboratorium Materiałów dla Przemysłu Lotniczego. Podczas pobytu badałem materiały poddane syntezie wysokotemperaturowej, kształtując w nich ukierunkowaną mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne. Przeprowadzałem również badania w zakresie projektowania warstw i powłok ochronnych na elementach konstrukcyjnych, szczególnie tych eksploatowanych w wysokich temperaturach. Uzyskane wyniki analizowałem pod kątem wyjaśnienia termodynamiki stopów oraz charakteryzowałem właściwości fizyczne badanych materiałów ceramicznych. Wyniki swoich badań zaprezentowałem w formie referatu poświęconego materiałom zaawansowanym. W trakcie prezentacji omówiłem kwestie dotyczące kształtowania mikrostruktury i właściwości mechanicznych materiałów poddanych syntezie wysokotemperaturowej.

- **Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej**

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Kierownik: dr hab. inż. Karol Durczak, prof. UPP

Współpraca ma od lat charakter naukowy. We wrześniu 2019 roku utworzyłem zespół badawczy, którego jestem liderem. Badania naukowe dotyczą optymalizacji procesów produkcji biogazu z punktu widzenia infrastruktury przemysłowej z uwzględnieniem materiałów wiążących odpornych

na działania mediów agresywnych. Współpraca kontynuowana jest również w zakresie prac naukowych dotyczących planowania realizacji przewodu doktorskiego, w którym zgłoszony zostałem jako promotor pomocniczy. Tematyka pracy związana jest z procesem utylizacji odpadów pochodzących z paneli fotowoltaicznych i łopat turbin elektrowni wiatrowych w procesach produkcji materiałów wiążących. Efektem współpracy są współautorskie publikacje naukowe oraz wystąpienia konferencyjne.

- **Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych**

Sieć Badawcza Łukasiewicz

Kierownik: dr inż. Henryk Szelaąg

Współpraca została nawiązana w 2010 roku. Byłem wykonawcą projektu dotyczącego produkcji akceleratora modelującego czasy wiązania cementów portlandzkich i glinowych. Nadzorowałem przemysłową produkcję syntezy $C_{12}A_7$ modyfikowanego tlenkami fluoru jako specjalnego spoiwa ceramicznego. Współpraca była również kontynuowana w zakresie produkcji cementów glinowych typu Fondu w dostępnym w instytucie wannach szklarskich.

- **Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią**

Polska Akademia Nauk.

Kierownik: Prof. dr hab. inż. Alicja Uliasz-Bocheńczyk

Współpraca dotyczyła badań naukowych w zakresie zaczynów cementowych w technologiach wiertniczych geologicznego składowania dwutlenku węgla. Efektem tej współpracy są artykuły naukowe i wystąpienia konferencyjne.

- **Kopalnia Doświadczalna "Barbara"**

Główny Instytut Górnictwa

Współpraca dotyczyła realizacji testów przemysłowych związanych z odpornością na wybuch pyłu węglowego spoiwa mineralnego mojego autorstwa wykonanego dla DSI Scham Chemie Sp. z o.o. tj. Izolitex C i Porocem.

VII. UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH

W ramach działalności naukowej brałem udział w realizacji następujących projektów badawczych, w których pełniłem rolę kierownika lub głównego wykonawcy:

- **2021-2025**

Tytuł projektu: Kompozytowe ceramiczne warstwy ochronno-przewodzące na stalowe interkonektory dla elektrochemicznych urządzeń do konwersji energii

Konkurs NCN 2021/41/B/ST8/02187

Udział: **wykonawca badań.** Do moich zadań należało synteza spinelu $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$ oraz perowskitu $La_{0,95}Ni_{0,6}Fe_{0,4}O_3$, a następnie przeprowadzenie ich kalcynacji w temperaturach 900°C i 1000°C. W ramach badań dokonałem charakterystyki otrzymanych spieków za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej. Zidentyfikowałem fazy obecne w próbkach, określiłem parametry sieci krystalicznej oraz obliczyłem rozmiar krystalitów. Wyniki te pozwoliły ocenić kompatybilność fazową i homogeniczność kompozytu.

- **2021-2025**

Tytuł projektu: *Niskoemisyjne, niskoskurczowe cementy belitowo-ye'elemitowo-żelazianowe (BYF): optymalizacja składu oraz badanie struktury i trwałości produktów hydratacji.*

Konkurs NCN 2021/43/D/ST8/02603

Udział: **wykonawca badań**. Do moich zadań należała synteza wysokotemperaturowa klinkierów oraz modelowych faz cementów niskoemisyjnych.

- **2011-2014**

Tytuł projektu: *Cement do stosowania w ujemnych temperaturach.*

Konkurs KBN Nr. N N506 221040.

Udział: **wykonawca badań**. Do moich zadań należała synteza wysokotemperaturowa klinkierów oraz modelowych faz cementów niskoemisyjnych.

- **2010-2013**

Tytuł projektu: *Analiza uwarunkowań oraz badania możliwości wykorzystania wybranych UPS w budownictwie i inżynierii lądowej.*

Grant INNITECH Nr. ZPB/61/65832/ITII/10

Udział: **wykonawca projektu**. Do moich zadań w projekcie należało opracowanie możliwości zastosowania popiołu lotnego i jego frakcji pozyskanych z elektrowni Pątnów do cementów ekspansywnych i bezskurczowych. W ramach grantu wykonywałem projektowanie zestawów spoiw wiążących i badania eksperymentalne. Moim zadaniem była też interpretacja wyników badań w zakresie analizy składu fazowego zarówno ilościowego jak i jakościowego. Efektem badań z moim udziałem jest patent Rzeczypospolitej Polskiej.

- **2007-2009**

Tytuł projektu: *Aktywacja krystalochemiczna glinożelazianów wapnia.*

Konkurs KBN Nr. N507 061 32/1759.

Udział: **główny wykonawca projektu**. Do moich zadań należało wykonywanie oraz koordynacja i zarządzanie wszystkimi badaniami przewidzianymi w harmonogramie projektu. W szczególności synteza wysokotemperaturowa spieków i stopów, analiza składu fazowego ilościowego i jakościowego, analiza wielkości krystalitów, badanie parametrów komórek elementarnych oraz przygotowanie sprawozdania końcowego z uzyskanych wyników badań. Efektem badań z moim udziałem są wystąpienia konferencyjne oraz 2 przygotowane manuskrypty artykułów.

- **2009-2014**

Tytuł projektu: *Conception of reuse of the waste from onshore and offshore In the aspect of environmental protection.*

Grant Norweski Nr. 4.4.190.7008/16

Udział: **wykonawca projektu**. W ramach projektu wykonywałem analizę możliwości zastosowania płuczek wiertniczych w spoiwach wiążących. Realizowałem badania w zakresie interpretacji analizy składu fazowego ilościowego i jakościowego. Projektowałem betony stosowane do obciążania rurociągów gazowych z udziałem odpadowego barytu. Efektem badań z moim udziałem jest zgłoszenie patentowe Rzeczypospolitej Polskiej.

- **2007-2010**

Tytuł projektu: *Opracowanie podstaw wykorzystania odpadów energetycznych nowej generacji w budownictwie drogowym.*

Konkurs KBN Nr. R04 016 03

Udział: **wykonawca badań**. Do moich zadań w projekcie należało wykonywanie badań i ich interpretacja w zakresie analizy składu fazowego ilościowego i jakościowego oraz projektowanie spoiwa wzmacniającego podłoże i grunt.

- **2008-2011**

Tytuł projektu: *Opracowanie i badania właściwości kompozytu cementów fosforanowego.*

Grant KBN Nr. N N506 378234

Udział: **wykonawca badań.** Do moich zadań w projekcie należało wykonywanie badań i ich interpretacja w zakresie analizy składu fazowego ilościowego i jakościowego, opracowanie składu i synteza kompozytów oraz analiza zdjęć mikroskopii elektronowej SEM.

Dodatkowo w ramach komercyjnej działalności naukowo – badawczej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie brałem udział w następujących projektach badawczo - naukowych, w których pełniłem rolę kierownika.

- **2017–2022**

- Badania korozji chemicznej i własności fizykochemicznych szybko zagęszczającego się kleju organiczno-mineralnego Mineral Bolt.
- Badania korozji chemicznej i własności fizykochemicznych kleju organiczno-mineralnego o niskiej lepkości o nazwie handlowej Mineral Bond LV
- Badania korozji chemicznej i własności fizykochemicznych iniekcyjnego kleju poliuretanowego stosowanego do uszczelniania rys i spękań skalnych, wycieków wodnych oraz gazowych o nazwie Strata Bond W
- Badania korozji chemicznej i własności fizykochemicznych ognioodpornej, dwuskładnikowej piany organiczno-mineralnej o wysokim stopniu spienienia o nazwie Mineral Fill.

W każdej z przedstawianych prac naukowo- badawczych wykonywałem oraz projektowałem czynniki korozyjne mogące wystąpić podczas ekspozycji badanych spoiw. Próbkę poddane sezonowaniu w warunkach agresji chemicznej poddawałem szczegółowej analizie makro i mikroskopowej oraz badaniom fizykochemicznym.

VIII. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA

Od początku pracy naukowo – badawczej realizowanej w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, jako doktorant prowadziłem zajęcia laboratoryjne dla studentów budownictwa Wydziału Górnictwa i Geoinżynierii, oraz Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pełniłem również funkcję asystenta Prof. dr hab. inż. Jana Małolepszego na wykładach oraz seminariach prowadzonych przez niego na blokach specjalistycznych związanych z budownictwem oraz technologią materiałów budowlanych.

Wykłady w zakresie technologii cementów specjalnych prowadziłem samodzielnie lub w zastępstwie Pana Profesora. Dotyczyły one głównie technologii produkcji cementów niskoenergetycznych, ekspansywnych i bezskurczowych oraz technologii produkcji cementów glinowych i glinożelazianowo wapniowych. Przez wiele lat asystowałem Panu Profesorowi oraz prowadziłem samodzielnie zajęcia seminaryjne w zakresie bloków magisterskich dotyczących postępów badań realizowanych przez studentów. Działalność dydaktyczna nie ograniczała się jedynie do prowadzenia zajęć, lecz dotyczyła również organizacji 2 laboratoriów studenckich do syntez wysokotemperaturowych oraz badań składu fazowego za pomocą proszkowej metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

IX. INFORMACJE O DZIAŁALNOŚCI W ZAKRESIE KSZTAŁCENIA MŁODEJ KADR

W ramach kształcenia i promocji absolwentów uczestniczyłem w realizacji dziewięciu prac magisterskich. Tematyka tych prac obejmowała zagadnienia z zakresu technologii chemicznej oraz inżynierii i ochrony środowiska. Byłem także promotorem pomocniczym dwóch prac doktorskich w

interdyscyplinarnych studiach doktoranckich POWER, realizowanych we współpracy z NCBIR oraz partnerem przemysłowym DSI Schaum Chemie sp. z o.o. Obecnie ponownie pełnię funkcję promotora pomocniczego dwóch prac doktorskich. Pierwsza z nich, realizowana przez pana mgr inż. Pawła Winiarskiego na AGH, nosi tytuł: „Badania układu warstwowego metal/ceramika w podwójnej atmosferze reakcyjnej w warunkach obciążenia prądowego w aspekcie wykorzystania jako interkonektora w elektrolizerze typu SOEC”. Praca ta jest prowadzona w dyscyplinie inżynieria materiałowa na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki. Druga praca doktorska, realizowana przez panią mgr inż. Sandrę Bulińską, dotyczy „Projektowania cementów specjalnych z zastosowaniem odpadów z ekoenergetyki” w dyscyplinie inżynieria mechaniczna na Wydziale Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej, w Katedrze Inżynierii Biosystemów. Kontynuowanie rozwoju młodej kadry naukowej we współpracy z innymi ośrodkami naukowo-badawczymi uważam za niezwykle interesujące i perspektywiczne.

X. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

Charakterystyka działalności:

- Jestem recenzentem artykułów w czasopismach krajowych i zagranicznych;
- W ramach działalności organizacyjnej na Wydziale, z ramienia Dziekana brałem czynny udział w pracach związanych z przebudową laboratorium syntez wysokotemperaturowych oraz pracowni dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego;
- Pełnię funkcję Prezesa Związku Nauczycielstwa Polskiego Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie;
- Jestem członkiem Komisji Bezpieczeństwa i Higieny Pracy, jako Rektorskiego Ciała Kolegialnego Akademii Górniczo - Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie;
- Jestem członkiem Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki z ramienia Rady Uczelnianego Związku Nauczycielstwa Polskiego Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie;
- Jestem Liderem zespołu międzyuczelnianego dotyczącego współpracy pomiędzy Uniwersytetem Przyrodniczym w Poznaniu i Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie;
- Byłem członkiem komisji przetargowych dotyczących zakupów pieców wysokotemperaturowych do laboratorium wydziałowego.
- Jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Ceramicznego – PTCer, którego głównym celem jest rozwijanie działalności naukowej, dydaktycznej oraz kulturalnej.

XI. SYNTETYCZNE PODSUMOWANIE OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Jestem współautorem **1** monografii poświęconej tematyce inżynierii środowiska. Ponadto, jestem autorem lub współautorem **22** publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) co potwierdza moje zaangażowanie w badania naukowe na najwyższym poziomie. łączna wartość współczynnika **Impact Factor** (IF) moich prac wynosi **58,1**, a wartość punktowa według listy czasopism opublikowanej przez **MNiSW** wynosi aż **2450** punktów. Mój **Indeks Hirscha** wynosi **5** zarówno w bazie Web of Science, jak i Scopus, natomiast w bazie Google Citations wynosi **6**. Jako autor lub współautor brałem udział w **16** wystąpieniach na krajowych i międzynarodowych konferencjach, gdzie prezentowałem wyniki badań i osiągnięcia naukowe. Dodatkowo, jestem autorem **29** prac naukowo-badawczych wykonywanych dla sektora przemysłu, co świadczy o praktycznym zastosowaniu mojej wiedzy. Moje osiągnięcia w dziedzinie innowacji potwierdzają **2** przyznane patenty RP oraz **7** zgłoszeń patentowych, z czego **4** są samodzielne – **1** z nich został już skomercjalizowany.

XII. BIBLIOGRAFIA

1. C. Voegela, M. Giroudona, A. Bertrona, C. Patapya, P. Matthieuc, T. Verdiera, B. Erable, Cementitious materials in biogas systems: Biodeterioration mechanisms and kinetics in CEM I and CAC based materials, *Cement and Concrete Research*, 2019, 124, 105815, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105815>
2. ADEME, Fiche technique: Méthanisation (2015).
3. H. Fehrenbach, J. Giegrich, G. Reinhardt, U. Sayer, M. Gretz, K. Lanje, J. Schmitz, Kriterien einer nachhaltigen Bioenergienutzung im globalen Maßstab, *UBA Forschungsbericht*, vol. 206 (2008), pp. 41–112.
4. S. Cole, J.R. Frank, *Methane from Biomass: A Systems Approach*, Springer, Netherlands (1988).
5. G.M. Evans, J.C. Furlong, *Environmental Biotechnology - Theory and Application*, John Wiley & Sons, 2003.
6. R. Kothari, A.K. Pandey, S. Kumar, V.V. Tyagi, S.K. Tyagi, Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: an overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) 174–195, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>.
7. Y. Li, S.Y. Park, J. Zhu, Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 821–826, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.042>.
8. M.H. Gerardi, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, 2003.
9. L. Appels, J. Baeyens, J. Degrève, R. Dewil, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 755–781, <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2008.06.002>.
10. M. Kayhanian, Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions, *Environ. Technol.* 20 (1999) 355–365, <https://doi.org/10.1080/09593332008616828>.
11. Y. Chen, J.J. Cheng, K.S. Creamer, Inhibition of anaerobic digestion process: a review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 4044–4064, <https://doi.org/10.1016/j.jbiortech.2007.01.057>.
12. A. Bertron, Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts, *Mater. Struct.* 47 (2014) 1787–1806, <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0433-1>.
13. A. Bertron, M. Peyre-Lavigne, C. Patapy, B. Erable, Biodeterioration of concrete in agricultural, agro-food and biogas plants: state of the art and challenges, *RILEM Tech. Lett.* 2 (2017) 83–89, <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.42>.
14. C. Voegel, A. Bertron, B. Erable, Mechanisms of cementitious material deterioration in biogas digester, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 892–901, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.072>.
15. A. Koenig, F. Dehn, Biogenic acid attack on concretes in biogas plants, *Biosyst. Eng.* 147 (2016) 226–237, <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.03.007>.
16. A. Bertron, J. Duchesne, *Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents*, Perform. Cem.-Based Mater. Aggress. Aqueous Environ, Springer, Dordrecht, 2013, pp. 131–173, https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_6.
17. A. Koenig, F. Dehn, Main considerations for the determination and evaluation of the acid resistance of cementitious materials, *Mater. Struct.* 49 (2016) 1693–1703, <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0605-7>.
18. A. Koenig, A. Herrmann, S. Overmann, F. Dehn, Resistance of alkali-activated binders to organic acid attack: assessment of evaluation criteria and damage mechanisms, *Constr. Build. Mater.* 151 (2017) 405–413, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.117>.
19. V. Baroghel-Bouny, B. Capra, D. Laurens, *La durabilité des armatures et du béton d'enrobage*, Durabilité Bétons, Presse de l'ENCP, 2008, pp. 303–385.

20. A. Morandea, M. Thiéry, P. Dangla, Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 153–170, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>.
21. M. Thiery, *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires: Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
22. G. Escadeillas, H. Hornain, La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs, *Durabilité Bétons*, Presse de l'ENCP, 2008, pp. 613–705.
23. C. Voegel, N. Durban, A. Bertron, Y. Landon, B. Erable, Evaluation of microbial proliferation on cementitious materials exposed to biogas systems, *Environ. Technol.* (2019) 1–11, <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1567610>.
24. C. Magniont, M. Coutand, A. Bertron, X. Cameleyre, C. Lafforgue, S. Beaufort, G. Escadeillas, A new test method to assess the bacterial deterioration of cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 429–438, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.014>.
25. A. Bertron, M. Coutand, X. Cameleyre, G. Escadeillas, J. Duchesne, Attaques chimique et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires, *Matér. Tech.* 93 (2005) s.111–s.121, <https://doi.org/10.1051/mattech:2006010>.
26. Standard PN-EN 197-1:2012. Cement—Part 1: Composition, Requirements and Compliance Criteria for Common Cements. Available online: <https://sklep.pkn.pl/pn-en-197-1-2012p.html>
27. S. Kohler, D. Heinz, L. Urbonas. Effect of ettringite on taumasite formation. *Cem. Concr. Res.* 2006, 36, 697–706.
28. Taumasite Expert Group: The Taumasite from of Sulfate Attack: Risks, Diagnosis, Remedial Works, and Guidance on New Construction; Raport of the Taumasite Expert Group; DETR: London, UK, 1999.
29. J.H.P. Van Aardt, S. Visser. Taumasite formation: A cause of deterioration of Portland cement and related substances in the presence of sulphates. *Cem. Concr. Res.* 1975, 5, 225–232.
30. M. Gawlicki. Czynniki wpływające na przemianę polimorficzną β - Ca_2SiO_4 w odmianę γ . Ph.D. Thesis, AGH, Kraków, Poland, 1976. (In Polish)
31. M. Morioka et al. Application of γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ for High Durability Concrete.
32. A.D.K. Majumdar, F. Ordway. The Crystal Structure of Dicalcium Silicate. *Acta Cryst.* 1965, 18, 787–795.
33. J. Grzymek, J. Skalny. Beitrag zur Polymorphie von C_2S . *Tonind. Ztg.* 1967, 91, 128.
34. R. Roy. Discussion of the paper “Phase equilibria and constitution of portland cement clinker” by R. W. Nurse. In *Proceedings of the 4th ICCS*, Washington, DC, USA, 1960; p. 11.
35. D.M. Roy. Studies in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: III, New Data on the Polymorphism of Ca_2SiO_4 and Its Stability in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *J. Am. Ceram. Soc.* 1958, 41, 293–299.
36. E. Thilo, H. Funk. Über die ausschlaggebende Bedeutung kleiner Mengen von Alkalie bei der β - γ Umwandlung des Ca_2SiO_4 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1953, 273, 28–40.
37. A. Boikova. Cement minerals of complicated composition. In *Proceedings of the 7th ICCS*, Paris, France, 1980.
38. M. Pyzalski, Z. Konik, J. Iwanciw. Stock A. DTA studies of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ polymorphism. *Journal of Thermal Analysis* Volume 32, Issue 6, Pages 1727 – 1729 November 1999.
39. J. Białoskórski, M. Pyzalski, E. Walasek. Studies of the reaction between the amorphous carbon and silicon. *Journal of Thermal Analysis* Volume 36, Issue 6, 1997
40. M. Dziarmagowski, M. Karbowniczek, M. Pyzalski. Okon J. Reduction of converter slag in electric arc furnace. *Ironmaking and Steelmaking* Volume 19, Issue 1, 1998
41. S. Kluska, S. Jonas, E. Walasek, T. Stapinski, M. Pyzalski. Influence of SiC infiltration on some properties of porous carbon materials. *Journal of the European Ceramic Society* Volume 23, Issue 9, 2003
42. E. Tkaczewska, M. Pyzalski, J. Małolepszy. Metody ekstrakcji chemicznej i Rietvelda w badaniach zawartości szkła w krzemionkowych popiołach lotnych. *Materiały Ceramiczne*, tom 62, nr 2, 2010

43. A. Uliasz-Bocheńczyk, M. Gawlicki, E. Mokrzycki, M. Pyzalski. Polymorphic varieties of CaCO_3 as a product of cement grout carbonization. *Mineral Resources Management*. Vol.29, Issue 2, 2013.
44. A. Uliasz-Bocheńczyk, A. Pawluk, M. Pyzalski. Characteristics of Ash from the Combustion of Biomass in Fluidized Bed Boilers. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi/Mineral Resources Management* 2016, 32(3), pp. 149–162
45. A. Uliasz-Bocheńczyk, A. Pawluk, M. Pyzalski. The mineral sequestration of CO_2 with the use of fly ash from the co-combustion of coal and biomass. *Mineral Resources Management* 2017, 33(4), pp. 143–156.
46. P. Murzyn, M. Pyzalski. Characteristics and assessment of the suitability of coal-rich mining waste in the production of ceramic building materials. *Detritus*, Volume 1, Issue March, 2018.
47. Ł. Mazur, S. Molin, J. Dąbek, K. Durczak, M. Pyzalski, T. Brylewski. Physicochemical properties of $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ spinel coating deposited on the Crofer 22 H ferritic steel and exposed to high-temperature oxidation under thermal cycling conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 147, Issue 10, 2022
48. J. Dąbek, R. Gawęł, M. Pyzalski, T. Brylewski. Oxidation and Electrical Property Studies on Ferritic Steels as Potential Interconnects in Electrochemical Devices for Energy Conversion. *Crystals*, Volume 13, Issue 6 June 2023.
49. A. Adamczyk, M. Bik, A. Kruk, M. Pyzalski, T. Brylewski. Crystallization and decomposition of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel synthesized using EDTA gel processing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Volume 149, Issue 6, 2024
50. M. Pyzalski, K. Durczak, A. Sujak, M. Juszczak, T. Brylewski, M. Stasiak. Synthesis and Investigation of the Hydration Degree of CA_2 Phase Modified with Boron and Fluorine Compounds. *Materials*, Volume 17, Issue 9 May, 2024
51. J. Prażuch, M. Pyzalski, T. Brylewski. Physicochemical properties of $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ thick films on Fe-25Cr steel under exposure to SOFC cathode operating conditions. *Materials*, Under review
52. S. Bulińska, A. Sujak, M. Pyzalski. From Waste to Renewables: Challenges and Opportunities in Recycling Glass Fibre Composite Products from Wind Turbine Blades for Sustainable Cement Production. *Sustainability*, Under review
53. K. Domaradzki, A. Adamczyk, M. Pyzalski, T. Brylewski, M. Nowak, M. Jurczyk. Chemical stability of high-entropy spinel in a high-pressure pure hydrogen atmosphere, *Materials*, Under review

.....
(podpis wnioskodawcy)