

dr hab. inż. Rafał Chatys, prof. uczelni
Katedra Mechatroniki i Uzbrojenia
Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn
Politechnika Świętokrzyska w Kielcach
Al. 100-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314, Kielce

Kielce, dn. 14.01.2025

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Grzegorza Skotnicznego nt.:

„Zastosowanie dennych popiołów fluidalnych w połączeniu z kruszywami mineralnymi jako napelniaczy polimerobetonów na przykładzie Grupy Tauron”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Mateusza Kozioła, prof. uczelni
z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej

Podstawą do opracowania recenzji pracy doktorskiej mgr inż. Grzegorza Skotnicznego stanowi pismo Prof. dra hab. inż. Adama Grajcara Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 22 października 2024r.

1. Uwagi ogólne o rozprawie

Rozprawa doktorska pod wymienionym wyżej tytułem, została napisana na 151 stronach wraz ze spisem 132 pozycji literaturowych (włączając 19 źródeł elektronicznych, 6 rozporządzeń prawnych i 7 norm) oraz opisem rysunków i tabel. Praca podzielona została na dwie części. W części teoretyczno przeglądowej (pierwsze 3 rozdziały) omówiono stan wiedzy odnośnie aspektów środowiskowych, charakterystyki, zasobów generowania popiołów fluidalnych w elektrowniach oraz ich wykorzystania jako surowca przy produkcji polimerobetonu.

Czwarty rozdział (już z części eksperymentalnej) zawiera odpowiednio cel i zakres pracy. Harmonogram, miejsce oraz sposób pobierania popiołów dennych wzbogacony o charakterystyki ziarnowe i chemiczne surowców pozyskiwanych w przedsiębiorstwach Grupy Tauron na wypełnienia kompozycji (tj. komponentów, mieszanek), użytych do produkcji betonu polimerowego, przedstawiono w rozdziale piątym. Ustalenie udziału, składu wybranych surowców i koncepcję zastosowanego wypełnienia z oceną przygotowanych próbek z betonu polimerowego, omówiono w rozdziale szóstym. Siódmy rozdział analizuje wyniki badań właściwości

mechanicznych (trójpunktowego zginania, ściskania) i wibroakustycznych formowanych polimerobetonów zawierających popioły, z omówieniem odpowiednio struktury i wpływu środowiska agresywnego.

Znaczenie i aspekty (ekologiczne i ekonomiczne) przy ocenie potencjału aplikacyjnego odpadów z elektrowni (w postaci popiołów fluidalnych) jako napełniaczy polimerobetonów, omówiono w rozdziale ósmym. Rozprawę kończą wnioski i podsumowanie.

Wybór tematu rozprawy jest trafnie dobrany zarówno z teoretyczno-poznawczego jak i przede wszystkim utylitarnego punktu widzenia.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Grzegorza Skotnicznego podejmuje dość złożony i aktualny temat jakim jest wytwarzania polimerobetonów i ustalenie warunków użycia napełniaczy i dennych popiołów fluidalnych, stanowiących uboczne produkty spalania węgla kamiennego w elektrowniach. Należy wyeksponować dobre przygotowanie warsztatowe i merytoryczne Doktoranta rozprawy. Dowodem tego może być informacja mówiąca o przygotowaniu składników, mieszanek z żywicą oraz samych kompozycji z tymi składnikami na próbki (belecзки) do badań powstałych metodą dwuetapowego formowania (tj. wypełnienie formy ubijając homogeniczną mieszanką z nadatkiem i zagęszczaniu na stole wibracyjnym).

Pierwsza koncepcja harmonogramu badań z wykorzystaniem popiołów z trzech źródeł wynikała z optymalnego wytwarzania ciepła i energii elektrycznej w jednym procesie technologicznym zapewniając wzrost sprawności energetycznej (przy minimalnym zużyciu paliwa niż w procesach rozdzielonych). Skutkiem znacznych różnic w uzyskanych wynikach, była druga seria testów (zrealizowana w 2022 i 2023 roku), w której pobrano popiół denny jedynie z elektrowni Łagisza ze względu na korzystną krzywą ziarnową popiołu (jako najbardziej zbliżona do teoretycznej). Parametrem badanym był wpływ udziału składników kompozycji, czy mieszanek użytych do formowania polimerobetonu (Tabela 9). Zmodyfikowane składniki kompozycji z mniejszym udziałem żywicy poliestrowej Polimal 109-32 PyK (Tabela 13) powodowały znaczącą redukcję grawitacyjnego rozpyływania luźno nasypanego stożka mieszanki przy wytwarzaniu polimerobetonu mając na względzie dwa założenia:

1. zmienny udział ilości popiołu i mikrowypełniacza przy stałym udziale kruszywa i żywicy,

2. zmienne proporcje kruszywa i mikrowypełniacza przy stałej proporcji popiołu i żywicy.

Tak przygotowane kompozycje (tj. komponenty, składniki) w kompozycie wytworzonych polimerobetonów poddano kontrolowanym zabiegom (jak suszenie, sezonowanie,...) w określonych warunkach, w celu właściwego sieciowania żywicy poliestrowej (żelowania, utwardzania) i aby wyeliminować zmienne czynniki otoczenia (tj. wpływ temperatury i wilgotności).

Powyższe rozważania Autora rozprawy świadczą o dojrzałości naukowej i rozumieniu aspektów technologicznych. Zagadnienia poruszane w pracy są ciągle aktualne, a rozwiązania ich stanowią nieocenioną pomoc w produkcji cementu poprzez masowy odbiór popiołów z elektrowni jako najszybszej możliwości zagospodarowania odpadów energetycznych w budownictwie.

Nie sposób nie dostrzec zawartych w pracy jej aspektów poznawczych. Chodzi tu głównie o to, że popioły ze spalarni jako odpady komunalne mogą stanowić interesujący temat badań w zakresie ich przemysłowego wykorzystania. Dodatkowo stosowanie popiołów do wytwarzania polimerobetonu (jako kolejnej generacji po utwardzeniu spoiw polimerowych), nie stanowi żadnego problemu środowiskowego.

Taka analiza może prowadzić do oceny bezpieczeństwa, która jest tak ważną kwestią szczególnie w ekologicznego punktu widzenia.

2. Charakterystyka rozprawy

W pierwszym rozdziale recenzowanej pracy, Doktorant przedstawił oprócz krótkiego streszczenia rozprawy (w języku polskim i w języku angielskim) odpowiednio opracowany program badań zagospodarowania odpadów generowanych przez elektrownie w kotłach fluidalnych pracujących w Grupie Tauron i zagadnienia składow, wytwarzania oraz ocenę użytkową polimerobetonów zawierających popioły denne.

W drugim rozdziale rozprawy nt.: "Popioły fluidalne denne", Autor pracy prezentuje i analizuje charakterystykę, technologię oraz produkty (tj. ciepło, gazy oraz gips z systemu odsiarczania) spalania odpadów w postaci popiołów fluidalnych z uwzględnieniem konstrukcji kotła fluidalnego (ze złożem cyrkulującym tzw. kocioł CFB). Omawiany rozdział zawiera przegląd literaturowy w którym za główną przyczynę znacznych rozbieżności we właściwościach produktów ubocznych (jakimi

są popioły denne, a w mniejszym stopniu drobnoziarniste popioły lotne), Doktorant wskazał temperaturę powstałą przy niejednakowych warunkach spalania paliwa. Jak zauważył Autor rozprawy, uziarnienie popiołów dennych będzie się znacząco różnić w zależności nie tylko od typu kotła i paliwa, ale wpływu sposobu odsiarczania, (rozmiar i typ dodatków inertnych, czy współspalanych np. mułów węglowych lub paliw alternatywnych).

Doktorant skorzystał z przeglądu literaturowego, który pozwolił mu oszacować skład popiołów dennych w postaci związku glinu (Al_2O_3), dwutlenku krzemu (SiO_2), tlenku żelaza (Fe_2O_3), trójtlenku siarki (SO_3) oraz w niektórych przypadkach niewielkie ilości tlenku wapnia (CaO) i magnez (Mg), otrzymane z analizy rentgenowskiej (XRF).

Należy wspomnieć, iż w skład mineralogicznym popiołów (na podstawie testów XRD) uwidocznili produkty procesu odsiarczania (jakim jest anhydryt). W popiele lotnym zaś wykazał udział wolnego wapna CaO , węglanu wapnia CaCO_3 i kwarcu z domieszkami zidentyfikowanych minerałów (portlandyt, hematyt, magnezyt, magnezjoferyt, skaleń, mika i illit), oraz substancje amorficzne.

Wnioski płynące z analizy literatury pozwoliły na ogólne poznanie problemu przez Doktoranta, co stało się podstawą do przygotowania założeń do programu badań eksperymentalnych oraz analizy otrzymanych wyników.

Skład chemiczny popiołu dennego jako odpadu energetycznego wytwarzanego w elektrowniach należących do Grupy Tauron w zagłębiu górnośląskim Doktorant potwierdził analizą badań centralnego laboratorium Tauron Wytwarzanie w Jaworznie (Tabela 1).

Analiza badań składu fazowego XRD (rys.3) potwierdziła, że głównymi składnikami faz krystalicznych popiołu dennego jest kwarc, anhydryt oraz CaO i nieprzereagowany CaCO_3 (Tabela 3). W mniejszej ilości występuje hematyt oraz relikty skaleń, oraz produkty dehydratacji i dehydroksylacji skały płonnej (klasyfikowanej jako glinokrzemiany illit/mika).

Po dociekliwych rozważaniach Autor rozprawy stwierdza, iż główną przyczyną generowania odpadów jest wzrost zapotrzebowania na energię w wyniku rosnących wydatków na konsumpcję (która w kolejnej dekadzie nie zmniejszy się).

Autor pracy skupiła się na analizie możliwości zwrotu do przemysłu popiołów dennych i lotnych poprzez regulacje prawne (jak np. Rozporządzenia Ministra Klimatu z 2020 czy w dyrektywie 2010/75/UE) w rozumieniu rekultywacji (tj. niwelacji terenu, odtworzeniu terenów po eksploatacji), czy jako surowca (do produkcji

materiałów budowlanych, kruszywo dla budownictwa drogowego, wypełniacza opartego na żywicy epoksydowej będącej substytutem kruszyw naturalnych lub surowców do produkcji geopolimerów – rys.4).

Dlatego analiza różnych kompozycji komponentów o osnowie polimerowej, czy typów kompozytów opartych na lepiszczu cementowym z dodatkiem chemicznie aktywnych i modyfikatorów (jak monomery, oligomery, polimery) charakteryzujących polimerobetonu zawarto w rozdziale trzecim – co było motywacją do badań Doktoranta nie tylko ze względu na przyszłe koszty emisji CO₂ w obszarze Unii Europejskiej.

Powyższa analiza wykorzystania odpadów po spalaniu węgla w przemysłowych kotłach energetycznych dwóch elektrowni (Łagisza w Będzinie, Jaworzno II w Jaworznie) i elektrociepłowni Katowice należących do Grupy Tauron jako napelniaczy do produkcji polimerobetonu/ów omówiono w rozdziale czwartym. Rozdział wzbogacono celem i zakresem dysertacji, który zrealizowano w trzech etapach: jak przygotowanie popiołów, badania i ocena potencjału aplikacyjnego wytworzonych polimerobetonów).

Przyjęty przez Autora schemat organizacji pracy nakreślił przejrzystość rozprawy, ale i spowodował pojawienie się pytań dotyczących przyjętych warunków wykonania mieszanki, formowania i warunków otoczenia z przyjętym kryterium pobrania próbek do badań (czyli popiołów dennych surowych) z trzech kotłów energetycznych do produkcji polimerobetonu.

Komponenty formowania polimerobetonu a szczególnie pierwotne założenia projektu przedstawione w rozdziale piątym, jak pisze Doktorant (cytuję: "było przeznaczenie do badań popiołów dennych surowych, to znaczy w stanie, w jakim wychodzą z kotła, bez kruszenia, klasyfikacji itp.") uległy w trakcie realizacji projektu modyfikacji. Wówczas za kryterium przyjęto dostępność popiołów dennych, które pobierano ze stałych punktów układu transportowego z kotłów wytypowanych elektrowni (tzw. przenośników zgrzeblowych). W pracy kompozycja wypełnienia betonu polimerowego zawierała (oprócz popiołów) kruszywo wapienne z frakcją 2÷8 mm (z Kopalni Wapienia Czatkowice) i lepiszcze w postaci nienasyconej żywicy poliestrowej Polimal 109-32 PyK (tj. żywicy preakcelowanej z fabrycznie dodanym katalizatorem polimeryzacji).

Przygotowanie surowców i mieszanek kompozycji z dwóch elektrowni i elektrociepłowni Katowice przy wytwarzaniu polimerobetonów z zestandaryzowanymi

przedziałami ziarnowymi dla popiołów w stosunku do popiołu surowego oraz teoretycznej krzywej ziarnowej wypełnienia (z uwzględnieniem samego materiału wapiennego), omówiono w rozdziale szóstym.

W pracy wskazano również, jak ważna jest metodyka eksperymentalna, podkreślając jej ciągłą ewolucję, co omówiono w drugiej części rozprawy. Dlatego przygotowanie uziarnienia mieszanek (mam na myśli kruszywa oraz wypełniacza) zawierał się w przedziale 0÷6,3 mm tak jak popiołów (rozdział 6.1) w oparciu o doświadczenie Doktoranta oraz partnerów wspomagających (rozdział 6.2).

Przeprowadzone w tym okresie badania (dla popiołów z trzech źródeł) charakteryzowały się dość znacznymi różnicami w uzyskiwanych wynikach, dlatego z przyczyn merytorycznych, w drugiej serii testów pobrano popiół denny jedynie z elektrowni Łagisza.

Wyniki badań wytrzymałościowych jako konsekwencją badań w określeniu wpływu zmienności składu wypełniacza, uzyskanej krzywej uziarnienia, rodzaju popiołu i powtarzalności techniki formowania próbek na badane właściwości mechanicznych, omówiono w rozdziale siódmym. Należy nadmienić iż Autor rozprawy sugeruje wyższe wartości wytrzymałości w wyniku lepszego pokrycia ziaren o wyższym uziarnieniu przez komponent o osnowie polimerowej.

Zestawienie wstępnych badań dla pierwszej serii próbek (o składzie zawartym w Tabeli 19) uwidocznili wzrost o 7 % średniej wytrzymałości na zginanie odpowiednio dla próbek z popiołem T1-2/Ł i T1-2/K (w stosunku do próbki T1-1/Ł) w wyniku dodatku mączki wapiennej. Polepszenie wytrzymałości na zginanie betonu polimerowego zaobserwowano przy uzupełnieniu powyższej kompozycji o mikrowypełniacz, szczególnie o kruszywo mineralne. Wzrostową korelację przy badaniu próbek betonu wytworzonego na bazie popiołu pobranego z Elektrowni Jaworzno II w teście wytrzymałości na zginanie, uwidocznili próbki uzupełnione kruszywem mineralnym z mikrowypełniaczem.

Badania wytrzymałości na ściskanie uwidocznili różnice na poziomie 13,8% pomiędzy wartościami średnimi kompozytu w składzie którego jest popiół (próbka T1-1/Ł) i kompozytu (próbka T1-2/Ł) z uzupełnionym składem o 5% dodatek mikrowypełniacza. Również trend wzrostowy wykazały badania wytrzymałość na zginanie w próbkach z dodatkiem kruszywa mineralnego zastępującego popiół z różnym udziałem.

Redukcja 25% udziału objętościowego komponentu o osnowie polimerowej (tj. żywicy) w drugiej serii testów przy zróżnicowanym udziale mikrowypełniacza i

kruszyw mineralnych, uwidoczniły wyższe właściwości wytrzymałościowe na zginanie i ściskanie. Statystyczna analiza przeprowadzona dla trzeciej serii testów potwierdziła powyższe wyniki z testem 2 dla badanej kompozycji (próbka T2-3/L).

Znaczne polepszenie wytrzymałości polimerobetonu, co sugeruje również Doktorant rozprawy, obserwujemy w przypadku uzupełnienia mieszanki/kompozytu o osnowie polimerowej o kruszywo mineralne w wyniku wpływu procesu formowania i zagęszczalności kompozycji.

Jakość wytworzonego polimerobetonu Doktorant oszacował poprzez obserwacje nieciągłości mikrostruktury w wyniku defektów technologicznych i strukturalnych na granicach połączeń zastosowanych składników/komponentów w betonie polimerowym.

Należy nie zapominać o destrukcyjnym wpływie agresywnego środowiska (zgodną z trendami prezentowanymi w wielu opracowaniach) na właściwości wytrzymałościowe wytworzonego kompozytu o osnowie polimerowej (typu polimerobeton), który uwidoczniał zagrożenia środowiskowe (jak zniszczenie w wyniku pęknięć po sezonowanie w wodzie z późniejszym cyklicznym zamrażaniem próbek).

Ma to duże znaczenie aplikacyjne i eksploatacyjne. Defekty naruszenia struktury zewnętrznej na próbkach polimerobetonu, czy widoczne odbarwienia, pęknięcia powstałe w wyniku penetracji wody i jej zamarzanie, są kluczowymi czynnikami w bezpiecznej eksploatacji konstrukcji czy wyrobie wytworzonym z betonu polimerowego (ewentualnie jego magazynowania, czy utylizowania).

Badania stwierdzające większą zdolność do tłumienia drgań (tj. częstotliwości akustycznej) wraz z wyznaczonymi współczynnikami tłumienia dla tej grupy próbek wytworzonego polimerobetonu (w składzie którego są odpady energetyczne w postaci popiołu dennego) w porównaniu do betonu cementowego.

Rozprawę kończy ocena potencjału aplikacyjnego odpadów z elektrowni (w postaci popiołów fluidalnych) jako napelnaczy polimerobetonów i wnioski.

3. Oryginalność rozprawy

Oryginalnymi i istotnymi osiągnięciami naukowymi Autora rozprawy doktorskiej, przedstawionymi w recenzowanej rozprawie są:

- wyniki z rozległego przeglądu literaturowego, wzbogacone wiedzą związaną z zagospodarowaniem odpadów generowanych przez elektrownie w kotłach fluidalnych pracujących w Grupie Tauron,

- opracowanie składów i receptur z uwzględnieniem parametrów procesu formowania elementów/wyrobów kompozytowych z polimerobetonów tj. mieszanek z żywicą poliestrową oraz samych kompozycji z mikrowypełniaczem (w postaci mączki wapiennej, czy kruszywa) zawierające popioły denne generowanych w paleniskach energetycznych,
- opracowanie procesu produkcji wyrobu kompozytowego jakim jest beton polimerowy dla branży budowlanej.

Wyniki rozważań teoretycznych przedstawione przez Doktoranta w recenzowanej rozprawie oraz zaproponowany przez Niego skład mieszanek czy kompozycji z komponentami o osnowie polimerowej zawierające odpady energetyczne, stanowi cenną wiedzę w projektowaniu bezpiecznych dla środowiska aplikacji jakim jest opracowany z identyfikacją nieciągłości w mikrostrukturze polimerobeton (obrazujący szczególnie zniszczenia i wpływ czynników atmosferycznych nie tylko na granicy kontaktu między ziarnem wypełnienia a komponentem o osnowie polimerowej).

Nawiązane przez Doktoranta współpraca w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” z partnerami przemysłowymi i opracowanie dla nich zoptymalizowanych procesów wytwarzania betonu polimerowego na wyroby kompozytowe, świadczy o Jego sprawności naukowej oraz umiejętności pracy w różnych zespołach.

Poza tym, Doktorant pokazał wysoką sprawność w zakresie samodzielnego opracowywania procedur składów i udziałów optymalizacyjnych mieszanek, przydatnych w rozwiązywaniu konkretnych, praktycznych problemów technicznych.

Pomimo niewątpliwych zalet rozprawy, Doktorant nie ustrzegł się w niej także niedomówień. Zaliczam do nich:

- brak danych parametrów technologicznych formowania kompozytu (tj. polimeryzacji komponentu o osnowie polimerowej), który ma wpływ na powtarzalności użytych próbek do badań właściwości mechanicznych,
- brak analizy wpływu wygrzewania wytwarzanego polimerobetonu na wymiary przygotowanych do badań próbek. Czy był ten aspekt badań brany pod uwagę przy planowaniu dalszych badań technologicznych ?
- prosiłbym o wyjaśnienie jak rozumieć dostępność i sposób pobierania popiołów dennych z trzech kotłów energetycznych do produkcji polimerobetonu, który ma wpływ na powtarzalność użytych próbek do badań,

- brak jasno sprecyzowanych założeń (kryteriów) przeprowadzonych badań środowiskowych dla wyprodukowanego betonu polimerowego,
- rysunki 46-80 z wynikami badań wytrzymałościowych można by było umieścić w załączniku, bo ich wykresy są analizowane w rozdziale 7.2,
- odwołanie w tekście do rys.13 (na str.44) znajduje się dopiero na str. 46,
- na str.47 brak odwołania do rys.14,
- w tabelach 9-12 omyłkowo jednostką masę jest skrót gr. zamiast g,
- w tekście na str.66 omyłkowo wpisano "Rysunek 39 i 37 przedstawiają formę w suszarce..." – powinno być: " Rysunek 38 i 37 przedstawiają formę w suszarce...",
- w tekście na str.120 omyłkowo podpisano rys. 100 i 101 „po czterech cyklach zarażania...” – powinno być „po czterech cyklach zamrażania”,
- usterki edytorskie (np. na str.60), czy brak wcięć w tekście.

4. Ocena końcowa rozprawy

Powyższe uwagi krytyczne nie zmieniają ogólnej wysokiej oceny przedstawionej do recenzji rozprawy. Uważam, że zaproponowany przez Doktoranta program badań zagospodarowania odpadów generowanych przez elektrownie, zagadnienia ich składów w produkcji polimerobetonu wzajemnie się uzupełniają. W przedstawionej aplikacji odpadów wyczuwa się doświadczenie i umiejętność szacowania analizowanych danych eksperymentalnych w zakresie możliwości zwrotu do przemysłu popiołów dennych i lotnych nie tylko poprzez regulacje prawne.

W podsumowaniu stwierdzam co następuje:

Rozprawę doktorską mgr inż. Grzegorza Skotnicznego oceniam **wysoko**, gdyż przedstawia oryginalne własne osiągnięcia naukowe. Doktorant wykazała się nie tylko obszerną wiedzą z technologii formowania mieszanek z komponentami o podstawie polimerowej czy kompozycji z mikrowypełniaczem użytych do produkcji geopolimerów, ale również dużym wyczuciem i dojrzałością naukową w formowaniu zagadnień i realizacji rozważań.

Stanowi to podstawę do stwierdzenia, że mgr inż. Grzegorz Skotniczny ma bardzo dobre przygotowanie merytoryczne i doświadczenia do samodzielnej pracy naukowej. Uważam, że niniejsza rozprawa **spełnia wszystkie wymagania** stawiane

pracom doktorskim przez aktualnie obowiązującą ustawę o Stopniach i Tytule Naukowych (z dnia 20 lipca 2018r. "Prawo o szkolnictwie wyższym") i wnoszę do Komisji Rady Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Grzegorza Skotnicznego do publicznej obrony recenzowanej pracy.

Prof. Rafał Chatys

/podpis odręczny/

*wyłączenie jawności w zakresie danych osobowych oraz ochrony prywatności osoby fizycznej na podstawie art. 5 ust. 2 ustawy z dnia 6 września 2001 r. o dostępie do informacji publicznej (tj. Dz.U. z 2016 r., poz. 1764)