

dr hab. inż. Waldemar Pichór, Prof. AGH
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Kraków, 22.12.2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Grzegorza Skotniczego
p.t. „Zastosowanie dennych popiołów fluidalnych w połączeniu z kruszywami
mineralnymi jako napełniaczy polimerobetonów na przykładzie Grupy Tauron”**

1. Podstawa wykonania i przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska p.t. „Zastosowanie dennych popiołów fluidalnych w połączeniu z kruszywami mineralnymi jako napełniaczy polimerobetonów na przykładzie Grupy Tauron” przygotowana przez p. mgr inż. Grzegorza Skotniczego. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. inż. Mateusz Kozioł, Prof. PŚ, a opiekunem pomocniczym dr inż. Paweł Poneta.

2. Tematyka rozprawy i określenie problematyki badawczej

Jednym z głównych wyzwań przed którym stoi ludzkość jest konieczność transformacji przemysłowej do gospodarki o obiegu zamkniętym. Przemysł materiałów budowlanych, ze względu na skalę odgrywa i będzie zapewne odgrywał w przyszłości kluczową rolę w szybkim osiągnięciu tego celu. W szerokim wachlarzu działań istotnym elementem jest bardziej kompleksowe, a co za tym idzie bardziej efektywne wykorzystanie ubocznych produktów spalania węgla z innych technologii.

Praca doktorska p. mgr inż. Grzegorza Skotniczego dotyczy ważnego i ciągle aktualnego problemu zagospodarowania odpadów generowanych w paleniskach energetycznych. Zanieczyszczenia węgla, głównie w postaci minerałów ilastych przeobrażone w wyniku działania wysokiej temperatury w kotle odprowadzane są w formie popiołów lotnych oraz popiołów i osadów dennych. Popioły lotne opuszczają strefę spalania razem z gazami spalinowymi, a następnie są wyłapywane w systemach elektrofiltrów. Osady denne wraz z grubą frakcją popiołów odbierane są mechanicznie ze strefy osadowej kotła. Jakkolwiek popioły lotne powszechnie wykorzystywane są od lat jako składnik główny cementów portlandzkich i dodatek do betonów, to po powstające popioły denne sięga się niechętnie ze względu na ich zmienny skład chemiczny i fazowy, a także stosunkowo duże uziarnienie. Jest więc to strumień materiałowy trudny do zagospodarowania. Autor w swojej rozprawie podjął się zadania opracowania sposobu wytwarzania kompozytów polimerowych

z użyciem popiołów dennych generowanych przez elektrownie węglowe z kotłami fluidalnymi jako wypełniacza celem eliminacji lub częściowego zastąpienia kruszyw naturalnych w betonie polimerowym. Z uwagi na wdrożeniowy charakter pracy celem praktycznym jest ocena możliwości i zasadności przemysłowego wdrożenia zagospodarowania popiołów dennych generowanych w instalacjach energetycznych Grupy Tauron w proponowanej technologii.

3. Ocena pracy

Tematyka pracy jest aktualna i ważna z punktu widzenia ochrony środowiska jak również stanowi istotny krok w stronę kompleksowego zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla w energetyce. Biorąc pod uwagę wybór tematyki pracy doktorskiej, również z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych proponowanych rozwiązań, jest ona interesująca i mimo zawężenia obszaru materiałowego do analizy możliwości wykorzystania popiołów dennych z instalacji jednej firmy (co zrozumiałe z uwagi na wdrożeniowy charakter doktoratu) może być podstawą do formułowania wniosków bardziej ogólnych.

Układ pracy jest typowy, w której część eksperymentalną poprzedza analiza literaturowa. Część literaturowa w pierwszej części zawiera istotne z punktu widzenia pracy omówienie zagadnienia powstawania i możliwych kierunków zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla (UPS). Autor przedstawił w zwartej formie właściwości powstających popiołów z instalacji Grupy Tauron w odniesieniu do danych literaturowych z innych instalacji. Ważnym elementem części literaturowej jest analiza wpływu popiołów dennych na środowisko oraz predykcja ilości generowanych popiołów w najbliższej przyszłości oraz aktualne kierunki ich wykorzystania. Przytoczone dane wskazują na niewielki procent przetwarzania popiołów dennych, szczególnie zalegających na otwartych składowiskach. Z analizy tej jasno wynika celowość podjęcia badań w zakresie poszukiwania sposobów utylizacji popiołów i osadów dennych powstających w paleniskach energetycznych. W dalszej części autor charakteryzuje polimerobeton, ze szczególnym uwzględnieniem roli i właściwości, w tym przede wszystkim uziarnienia wypełniaczy mineralnych w kształtowaniu ich cech użytkowych. Bibliografia prac cytowanych w rozprawie bazuje przede wszystkim na pracach z ostatnich 10 lat, przy czym w dużej części są to prace najnowsze. Niemniej jednak nie pominięto istotnych, starszych prac z tematyki polimerobetonowej, jak chociażby pozycji której nie mogło zabraknąć, czyli monografii T. Hopa „Betony polimerowe”. Bibliografia jest więc dobrze wyważona pod kątem pozyskania informacji w zakresie tematycznym pracy.

Następnie został przedstawiony program badań obejmujący wytypowanie miejsca poboru i badanie właściwości popiołów dennych oraz zaprojektowanie składów wypełniaczy kompozytów. W dalszej kolejności autor przedstawił wyniki badań wykonanych polimerobetonów oraz analizę ich właściwości w wybranym zakresie. Część badawcza rozprawy podzielona została na trzy etapy. W pierwszym etapie (zapewne nie tylko na podstawie przesłanek technicznych, ale również ekonomicznych) wytypowano trzy instalacje energetyczne należące do Grupy Tauron, z których pozyskano popioły denne.

Wykonano badania właściwości popiołów, na podstawie których wybrano składniki kompozycji polimerobetonów. Na tej podstawie autor wykonał serię badań wstępnych (badania wytrzymałościowe), i po analizie wyników dalsze badania zawężono do obszaru surowcowego z jednej jednostki energetycznej. W drugim etapie, na podstawie uzyskanych uprzednio wyników, zmodyfikowano skład wypełniaczy i wykonano badania wytrzymałości próbek drugiej serii polimerobetonów. W konsekwencji ponownie zawężono ilość składów wypełnienia. Ostatecznie do dalszych badań wskazano skład wypełnienia z popiołem dennym bez dodatku kruszyw mineralnych, i z dodatkiem mikrowypełniacza w postaci mączki wapiennej. W trzecim etapie przedstawiono wyniki badań próbek wykonanych według wybranych receptur materiałowych. Zakres badań obejmował testy właściwości mechanicznych wraz ocenę mikrostruktury przełomu, badania trwałości otrzymanych kompozytów zarówno pod kątem odporności chemicznej jak i cyklicznego zamrażania i rozmrażania. Ponadto wykonano badania wymywalności wybranych jonów z otrzymanych materiałów w środowisku wodnym oraz badania wybranych właściwości akustycznych (porównawcze próby tłumienia). Zakres badań, podział na etapy oraz wykorzystane techniki badawcze są właściwe i adekwatne.

Badania wytrzymałościowe są głównym elementem pracy. Rysunki 46-80 oraz 92-93, 95-96, 98-99 i 103-104, prezentujące wyniki poszczególnych badań wytrzymałościowych znacznie lepiej umieścić było w załączniku lub nawet pominąć, gdyż w mojej ocenie nie wnoszą nic do pracy, niepotrzebnie zwiększają objętość manuskryptu, szczególnie że i tak nie analizuje się krzywej naprężenie-odkształcenie, której przebieg jest typowy dla tego typu materiałów. Informacje uzyskane w wyniku tych badań są przecież zaprezentowane w rozdziale 7.2.3 w formie wykresów. W rozdziale tym autor sugeruje, że zastosowanie większego uziarnienia pozwoliłoby uzyskać większe wartości wytrzymałości dzięki lepszemu pokryciu ziaren przez żywicę, a ograniczeniem w tej pracy było zastosowanie wymiarów beleczek do badań. Na jakiej podstawie sformułowana jest taka teza? Czy ziarna popiołu dennego o większym uziarnieniu nie będą miały znacznie większej porowatości? Z uwagi na sposób formowania się popiołów dennych z dużym prawdopodobieństwem można to założyć.

Szkoda, że autor nie pokusił się o oszacowanie porowatości próbek, nawet najprostszą techniką bazującą na pomiarze gęstości, gdyż jest to zapewne jeden z podstawowych czynników wpływających na wytrzymałość kompozytów. Na rysunku (bez numeracji) na stronie 109 jest między innymi zamieszczony obraz uwieczionych pęcherzy powietrza, a jest to próbka o najlepszych według autora właściwościach. Zgodnie z zamieszczonym na rysunku 81 zakresem odchylenia standardowego brak jest istotnych różnic między seriami T1/Ł, w szczególności wzrostu wytrzymałości w wyniku dodatku mączki wapiennej jak sugeruje autor. Efekt ten widoczny jest natomiast dla próbek z popiołem z instalacji Katowice (seria T1/K), jednak znów nie dla serii T1-3/K i T1-4/K. Jakkolwiek różnica w średniej jest zauważalna, to w celu weryfikacji tej hipotezy niezbędne byłoby przeprowadzenia badań na większej ilości próbek, co z pewnością zmniejszyłoby odchylenie standardowe lub pozwoliłoby zastosować testy statystyczne oceny istotności różnic między

seriami. Również w przypadku wyników badań wytrzymałości na ściskanie w serii 1 jak i badań serii 2 ze zmniejszoną zawartością żywicy w kompozycie odchylenie standardowe jest w większości przypadków większe niż uzyskane różnice w wartościach średnich, dlatego wnioskowanie na podstawie wyników badań małych serii próbek są takie utrudnione lub nawet wątpliwe. Pewną nadzieją była zapowiadana analiza statystyczna wyników uzyskanych w serii 3, jednak analiza ta ograniczyła się wyłącznie do przedstawienia rozkładu wyników w funkcji ich częstości (a nie ilości jak jest na rysunkach 85-88) i arbitralnym założeniu istotności wyników na poziomie 0.8. Szkoda, że dysponując wynikami liczniejszej populacji autor nie pokusił się o ocenę rozrzutu i wpływu np. na wielkość odchylenia standardowego. Z większą pewnością można byłoby wtedy przychylić się sugestii autora odnośnie wpływu zawartości mączki wapiennej w kompozycie na jego wytrzymałość.

W rozdziale 7.3 zamieszczono obserwacje mikroskopowe uzyskanych próbek, ze szczególnym zwróceniem uwagi na nieciągłości mikrostruktury i granice kontaktowe między ziarnami wypełniaczy a żywicą.

Badania trwałości otrzymanych polimerobetonów są interesujące z punktu widzenia potencjalnych zastosowań i stanowią cenny element pracy. Dobór środowisk korozyjnych dokonany został trochę arbitralnie, bez uzasadnienia zarówno z punktu widzenia potencjalnych aplikacji jak i zastosowanych stężeń. Przykładowo, za najbardziej niekorzystny z punktu widzenia betonów cementowych narażonych na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie uznaje się 3% roztwór NaCl, co potwierdzone jest licznymi badaniami. W konsekwencji roztwór taki stosuje się w teście odporności na działanie środków odladzających nawierzchnię. Jakie były kryteria wyboru rodzaju i stężeń (10%) środowisk korozyjnych zastosowanych w badaniu trwałości otrzymanych polimerobetonów? Analiza wyników jest poprawna, choć w mojej ocenie warto byłoby ją uzupełnić o ocenę podatności na korozję popiołów dennych. Obserwowane wyniki są zgodne z doniesieniami literaturowymi w tym zakresie. Nieco zaskakujące są wyniki badań mrozoodporności wskazujące, że już po 4 cyklach zamrażania i rozmrażania obserwuje się widoczne spękania i bardzo duży spadek wytrzymałości. To ważna obserwacja, istotnie zawężająca potencjalne aplikacje opracowanych betonów, szczególnie eliminuje lub znacznie ogranicza możliwość stosowania otrzymanych materiałów w warunkach ekspozycji środowiskowej w okresie zimowym.

Testy wymywalności pokazują wysoką trwałość w środowisku wodnym, a zmierzone stężenia jonów nie wskazują na zagrożenia środowiskowe w czasie eksploatacji. Pozwala to na projektowanie bezpiecznych dla środowiska aplikacji wykorzystujących badany beton. Interesujące byłoby przeprowadzenie wymywania jonów w teście dynamicznym na próbce pokruszonej z otrzymanych polimerobetonów. Badanie takie pozwoliłoby określić zagrożenia środowiskowe w przypadku ewentualnej konieczności ich składowania po czasie życia konstrukcji lub obiektu z nich zbudowanych.

Ciekawe i w mojej ocenie nowatorskie są badania właściwości akustycznych otrzymanych polimerobetonów z popiołami dennymi. Wyniki wskazują na co najmniej porównywalne lub nawet lepsze tłumienie częstotliwości akustycznych w porównaniu do betonów ze spoiwem

cementowym. To również interesujący wynik z punktu widzenia przeszłych zastosowań. Dobrym i pożądanym uzupełnieniem badań jest rozdział poświęcony analizie potencjału aplikacyjnego otrzymanych materiałów (Rozdział 8).

Wnioski wyciągnięte z badań są poprawne, i nie budzą wątpliwości, niemniej jednak uwagi odnośnie wpływu zawartości drobnego wypełniacza na wytrzymałość również dotyczą podsumowania.

Z pewnością w każdej pracy, w tym w rozprawach doktorskich można znaleźć błędy stylistyczne, językowe czy nieścisłości. W większości przypadków nie są warte wspomnienia w recenzji. Niemniej jednak w tym przypadku jest kilka uchybień, które warto wyeliminować w przyszłości, na przykład w publikacjach bazujących na wynikach badań przeprowadzonych w ramach tej pracy. Poniżej zamieszczono kilka z nich:

- Warto jest w jednej pracy stosować ujednolicone i poprawne nazewnictwo. Np. w rozdziale 5.2 w tabelach 6-8 autor używa terminu „gęstość nasypowa”, a w kilku miejscach dalej np. na stronie 51 w to miejsce potoczny „ciężar usypowy”.
- Jednostką masy jest gram (g) a nie grosz (gr) – strona 54 oraz tabele 9-12.
- Pojawiają się w pracy dziwne sformułowania. Przykładowo „Rozdział 3.2 strona 30 - „... zastosowanie odpadów, prezentujących relatywną stochastykę”, brzmi nieźle, ale jest pseudonaukową zbitką słowną, na stronie 58 - „struktura tego popiołu jest piaskowa z niewielką ilością wtrąceń grysowych..”, czy wreszcie „poziom zagazowania masy betonowej” i „ekspozycja na chemikalia”. Warto w przyszłości unikać tego rodzaju sformułowań w pracach naukowych.
- Niektóre rysunki są nadmiarowe, przykładowo ilustracje standardowego przesiewacza laboratoryjnego, kruszarki czy formy do beleczek (rysunki 14, 23, 24, 36 i 45). Wydaje się możliwe ich pominięcie bez straty dla jakości manuskryptu.

4. Wnioski końcowe

Praca zawiera interesujący materiał badawczy. Badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej miały na celu ocenę przydatności popiołów dennych do otrzymywania polimerobetonów, określenia zakresu ich stosowalności i potencjału aplikacyjnego otrzymanych materiałów. Po analizie przedstawionej do recenzji pracy można stwierdzić, że autor zrealizował postawiony cel, wykazał się również wiedzą i kompetencjami w zakresie projektowania i badania właściwości polimerobetonów. Mimo uwag, które w większości są dyskusyjne oraz zauważonych nielicznych uchybień językowych, praca jest cennym wkładem w rozwój tematyki kompozytów polimerowych z wypełniaczami mineralnymi, w szczególności rzadko wykorzystywanymi popiołami dennymi z palenisk fluidalnych.

Biorąc to pod uwagę, stwierdzam, że praca doktorska p. mgr. inż. Grzegorza Skotniczego p.t. „Zastosowanie dennych popiołów fluidalnych w połączeniu z kruszywami mineralnymi jako wypełniaczy polimerobetonów na przykładzie Grupy Tauron” spełnia warunki stawiane przez ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku ze zm. rozprawom doktorskim i wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie do dalszych etapów postępowania.