

Częstochowa, 21 kwiecień 2020 r.

Dr hab. Małgorzata Ulewicz, prof. PCz
Wydział Budownictwa
Politechnika Częstochowska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Borek

pt.: „Właściwości wyrobów wapienno-krzemionkowych na bazie szkła opakowaniowego i pyłu z odpylania pieca cementowego”

1. Podstawa wykonania recenzji

Postawę formalno-prawną opracowania recenzji stanowi uchwała nr 6/2022 Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa i Transport Politechniki Świętokrzyskiej z dnia 9 marca 2022 roku. Promotorem recenzowanej rozprawy jest Pan dr hab. inż. Ryszard Dachowski, prof. PŚk, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Przemysław Czapik.

2. Aktualność przedmiotu rozprawy

Przedmiotem recenzji jest praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Katarzynę Borek dotycząca określenia właściwości fizyko-mechanicznych oraz składu fazowego i mikrostruktury wytworzonej autoklawizowanej cegły wapienno-krzemionkowej z wykorzystaniem odpadów: szkła opakowaniowego użytkowego i/lub pyłu z filtrów obejściowych z procesu produkcji cementu. Wykorzystanie odpadowych materiałów użytkowych, a także poprodukcyjnych do wytwarzania materiałów budowlanych to oczekiwany kierunek działań, gdyż poprawia efektywność materiałową w sektorze budowlanym, zmierzając do gospodarki w obiegu zamkniętym. Obecnie w laboratoriach na całym świecie prowadzone są badania nad różnymi rodzajami odpadów, których ilość na rynku wraz z rozwojem przemysłu i wzrostem konsumpcji dóbr systematycznie rośnie. Uwaga naukowców skoncentrowana jest zarówno na określeniu możliwości zastąpienia surowców naturalnych materiałami odpadowymi lub z recyklingu w wytwarzanych materiałach budowlanych bez pogarszania ich parametrów wytrzymałościowych, jak też wykorzystaniem materiałów odpadowych do modyfikacji właściwości fizyko-mechanicznych tych materiałów. Wykorzystanie w tym celu odpadów, nie tylko pozwala na ograniczenie zużycia wyczerpywalnych surowców naturalnych, ale może prowadzić do opracowania technologii wytwarzania nowych, ekologicznych materiałów, których oczekuje sektor budowlany.

Doktorantka w swoich badaniach wykorzystwała dwa rodzaje materiału odpadowego: użytkowe szkło opakowaniowe i pył cementowy z filtrów obejściowych z pieców do wypalania klinkieru (CBPD - ang. Cement Bypass Dust). Pyły te są zróżnicowane pod względem składu chemicznego, mineralnego i właściwości fizycznych, a ich jakość zależy od technologii wypalania klinkieru, rodzaju stosowanych surowców i paliw oraz sposobu odpylania materiału. Pył CBPD charakteryzuje się wysoką zawartością chloru oraz tlenków alkalicznych w stosunku do pyłu z instalacji odpylania pieca, co powoduje iż jego recyrkulacja w procesie produkcji cementu jest ograniczona i celowe wydaje się poszukiwanie alternatywnych metod jego zagospodarowania, zwłaszcza że ilość wytwarzanych pyłów CBPD systematycznie wzrasta, wraz ze wzrostem ilości spalanych przez cementownie paliw alternatywnych. Uzasadnione jest również poszukiwanie efektywnych form wykorzystania

stłuczki szkła poużytkowego, gdyż jedynie niezanieczyszczona może być w pełni (100%) wykorzystana w procesie produkcji szkła. Biorąc pod uwagę systematycznie rosnącą ilość odpadów poużytkowych i poprodukcyjnych, a także wzrost zapotrzebowania na materiały budowlane wytwarzane zgodnie z ideą budownictwa zrównoważonego można stwierdzić, iż podjęta tematyka rozprawy jest zgodna z aktualnymi kierunkami badań i oczekiwaniem przemysłu.

3. Charakterystyka struktury recenzowanej pracy

Rozprawa ma charakter badawczy i obejmuje łącznie 148 stron. W pracy zamieszczono 81 rysunków i 49 tabel. Struktura pracy podzielona jest na pięć rozdziałów oznaczonych numeracją rzymską: wprowadzenie, tezy i cele pracy, studium literaturowe, część doświadczalna i wnioski końcowe. Rozdziały 2 i 3 podzielono na podrozdziały oznaczone cyframi arabskimi (od 1 do 14), w których wyróżniono dodatkowo jeszcze podrozdziały stosując nietypową ciągłą ich numerację w całej rozprawie. W pracy zamieszczono również literaturę, wykaz stosowanych skrótów oraz streszczenie w języku polskim i angielskim.

Doktorantka w rozdziale pierwszym - wprowadzenie (strony 6-7) przedstawiła w sposób zwięzły ideę podjętych badań nad wykorzystaniem pyłu z filtrów obejściowych z pieca do wypalania klinkieru oraz odpadów szkła poużytkowego do wytwarzania materiałów budowlanych, która dobrze wpisuje się w cele polityki UE w aspekcie gospodarki w obiegu zamkniętym. W drugim rozdziale (strona 7) Autorka przedstawiła dwie tezy i trzy cele pracy. W opinii Recenzenta obie tezy stanowią integralną całość i rozbijanie ich na dwie części nie ma uzasadnienia. Natomiast cele Doktoranta przedstawiła w sposób jasny i niebudzący zastrzeżeń. W rozdziale trzecim (strony 11- 31) dokonano przeglądu literaturowego w zakresie gospodarki odpadami z przemysłu cementowego i szkła opakowaniowego oraz technologii produkcji wyrobów autoklawizowanych, z uwzględnieniem fizykochemicznych procesów zachodzących w tym procesie. Ponadto omówiono wpływ materiałów odpadowych (szkła i pyłu cementowego) stosowanych jako substytut spoiwa lub kruszywa, na właściwości wyrobów budowlanych w tym wapienno-krzemionkowych. Przegląd literaturowy został wykonany w sposób syntetyczny z uwzględnieniem najnowszych doniesień z analizowanego obszaru. W czwartym rozdziale (strony 31-135) Doktorantka przedstawiła program badań własnych, podzielony na trzy etapy oraz scharakteryzowała wykorzystywane techniki badawcze w zakresie właściwości fizyko-mechanicznych cegieł autoklawizowanych, a także ich składu fazowego i mikrostruktury. W podrozdziałach 10 i 11 Autorka opisała wykorzystane do badań materiały (wapno palone niegaszone, piasek kwarcowy, wodę, odpady szkła opakowaniowego, odpadowy pył z filtrów obejściowych pieca cementowego) oraz metodykę wykonywania autoklawizowanych próbek wapienno-krzemionkowych. W podrozdziałach 12 i 13 przedstawiła wyniki badań własnych autoklawizowanej cegły wapienno-krzemionkowej wytwarzanej z wykorzystaniem szkła odpadowego jako zamiennika kruszywa oraz cementowego pyłu odpadowego CBPD jako zamiennika spoiwa. Natomiast w podrozdziale 14 przedstawiła wyniki uzyskane dla autoklawizowanej cegły wytwarzanej przy użyciu obu tych materiałów odpadowych łącznie. Dyskusja wyników jest dobrze napisana, a przedstawione wyniki badań w podrozdziałach 12-14 są poddane bardzo szczegółowej analizie statystycznej (testy Shapiro-Wilka, Levene'a, Kruskala-Wallisa, post-hoc Bonferroni, post-hoc Tukey'a,

skupień metodą k-średnich, korelacji Spearmana). Zawarta w pracy analiza statystyczna jest bardzo obszerna, ale w opinii recenzenta, prezentacja w głównym wątku pracy kompletu surowych wyników tej analizy wykonywanej według powtarzalnego wzorca, utrudnia śledzenie schematu wnioskowania statystycznego oraz zaciemnia ogólny wniosek. W tym miejscu pracy powinny znajdować się wyniki syntetyczne, generalizujące, a dane szczegółowe powinny zostać umieszczone na końcu pracy jako załączniki. W samej zaś analizie, szczególnie w fragmentach dotyczących równań regresji liniowej brakuje oceny niepewności uzyskanych wyników ilościowych, a z kolei wyniki ilościowe podawane są z niewłaściwą liczbą cyfr znaczących w stosunku do powiązanych z nimi niepewności. Wyniki te powinny być zaokrąglane zgodnie z zasadami określonymi normą ISO 80000-1 *Quantities and units* - Part 1: *General Annex B Rounding of numbers*, gdyż zawarta w pracy forma ich prezentacji sugeruje dokładność niezgodną ze stanem faktycznym. W rozdziale piątym (strony 136-138) Doktorantka przedstawiła 24 szczegółowe wnioski, sformułowania oddzielnie dla trzech obszarów badań, tj. cegły autoklawizowanej wapienno - krzemionkowej wytwarzanej z wykorzystaniem odpadowego szkła opakowaniowego, odpadowego pyłu CBPD i obu tych materiałów łącznie. Zdaniem recenzenta, warto byłoby w tym punkcie pracy zawrzeć jeden ogólny wniosek - jaki rodzaj i ilość dodawanego odpadu pozwala uzyskać autoklawizowany wyrób o najlepszych parametrach fizyko-mechanicznych w aspekcie produkcji materiałów budowlanych. Część literaturowa rozprawy (strony 138-146) obejmuje łącznie 245 pozycji, w tym 6 pozycji to normy. Cytowana literatura jest aktualna (jedynie 18% prac opublikowano przed 2000 rokiem) i zgodna z tematyką pracy. Właściwy dobór literatury potwierdza, że Doktorantka dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy dotyczącym wykorzystania odpadowego szkła i pyłów cementowych do wytwarzania materiałów budowlanych. Podsumowując, układ pracy pod względem kolejności omawianych zagadnień jest logiczny, a zagadnienia opisane zostały w sposób poprawny.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Recenzowana dysertacja dotyczy oceny właściwości fizyko-mechanicznych oraz mikrostruktury wytwarzanych autoklawizowanych cegieł wapienno-krzemionkowych z wykorzystaniem odpadowego szkła opakowaniowego jako substytutu piasku kwarcowego oraz pyłu z filtrów obejściowych pieca cementowego (CBPD) jako substytutu spoiwa. Zaproponowany w pracy sposób wytwarzania autoklawizowanej cegły wapienno-krzemionkowej z wykorzystywaniem poużytkowego szkła opakowaniowego oraz odpadowego pyłu CBPD jest ciekawym rozwiązaniem prowadzącym do efektywnego zagospodarowania tych odpadów. Podjęta w rozprawie przez Panią mgr inż. Katarzynę Borek tematyka jest z naukowego punktu widzenia, a przede wszystkim praktycznego bardzo aktualna i ważna. Nie ulega wątpliwości, że zaletą dysertacji jest jasne określenie problemu badawczego sprowadzającego się do określenia właściwości fizyko-chemiczno-mechanicznych, a także mikrostruktury wytwarzanych autoklawizowanych materiałów budowlanych, wapienno-krzemionkowych, z wykorzystaniem odpadów. Cele pracy, sformułowane bardzo szczegółowo, zostały przez Doktorantkę osiągnięte, a postawione tezy zweryfikowane w dobrze zaplanowanych badaniach doświadczalnych. Uzyskane wyniki badań zostały przedstawione w pracy w sposób czytelny i szczegółowo opracowane statystycznie. Lektura rozprawy

doktorskiej przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki. Do mocnych stron rozprawy, obok wyboru tematyki, z pewnością można zaliczyć ciekawy program badań doświadczalnych zawierający bardzo czasochłonne badania właściwości fizyko-chemiczno-mechanicznych wytwarzanych autoklawizowanych cegieł wapienno-krzemionkowych. Za główny wkład Doktorantki w rozwój dziedziny nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie - Inżynieria lądowa i transport uważam:

- a) określenie wpływu dodatku odpadowego szkła opakowaniowego oraz pyłu z filtrów obejściowych pieca cementowego na wybrane właściwości fizyko-mechaniczne autoklawizowanej cegły wapienno-krzemionkowej;
- b) wyznaczenie korelacji pomiędzy poszczególnymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na ściskanie, gęstość objętościową, absorpcja wody, porowatość otwarta) wytwarzanych z udziałem odpadów autoklawizowanych cegieł;
- c) określenie wpływu rodzaju i ilości dodawanego materiału odpadowego na skład fazowy i mikrostrukturę wytwarzanej autoklawizowanej cegły wapienno-krzemionkowej.

Jako Recenzentka nie mam zastrzeżeń merytorycznych odnośnie pracy. Prosiłabym jedynie o wyjaśnienie kilku kwestii, które moim zdaniem wymagają sprecyzowania lub wyjaśnienia:

- a) Doktorantka na str. 23 (tabela 5.1) podaje skład chemiczny dla wybranych rodzajów szkła, powołując się na artykuł Vieitez i wsp. [poz. 137 w pracy]. Z punktu widzenia recenzenta nie jest to najlepszy wybór, gdyż procentowany skład podany przez Autorów tej publikacji nie w pełni odzwierciedla skład chemiczny szkła sodowo-wapiennego, szkła ołowiowego i borokrzemowego (podano w niej jedynie podstawowe składniki). Ponadto w przytoczonej tabeli Doktorantka podaje skład szkła kwarcowego, powołując się dalej na tą samą pozycję literaturową, pomimo iż w publikacji [137] nie ma nic na ten temat. Co skłoniło Doktorantkę do wyboru właśnie tej publikacji i takiego uproszczonego przedstawienia tak ważnego zagadnienia, jakim jest skład chemiczny szkła, w aspekcie realizowanej pracy? Skład chemiczny oraz kształt i powierzchnia stłuczki szklanej wpływa bowiem na właściwości wytwarzanych materiałów, a nie kolor. Kolor determinuje rodzaj i ilość dodanych barwników (związków chemicznych).
- b) Szkło białe to szkło barwione w masie np. fluorkiem wapnia, fluoroglinianem sodu, czy fluorokrzemianem sodu i nie jest stosowane na szkło opakowaniowe. Na opakowania stosowane jest szkło bezbarwne. Określanie szkła bezbarwnego nazwą białe nie jest poprawne i wynika z potocznego nazewnictwa tej frakcji w odpadach komunalnych, a także z dosłownego tłumaczenia z języka angielskiego. W artykułach naukowych warto więc, w przyszłości, stosować poprawne nazewnictwo. Podany w tabeli 10.3 (str. 45) skład chemiczny badanych odpadów stłuczki szklanej różni się nieznacznie zawartością tlenków stosowanych jako topniki lub barwniki. Jakim błędem były obarczone uzyskane wyniki. Jaki zastosowano sprzęt i jak przygotowano próbkę? Z doniesień literaturowych wynika, iż skład odpadowej stłuczki szklanej jest znacznie bardziej zróżnicowany (w odniesieniu do barwy i rodzaju opakowania) niż podano w tabeli 10.3. Dlaczego więc w przypadku odpadowego szkła bezbarwnego wykorzystano zużyte słoiki zamiast butelek? Czy gęstość właściwa szkła podana w tabeli 10.6 była wyznaczona (i z jaką dokładnością) przez Doktorantkę czy zaczerpnięta z publikacji? Czy badano mikrostrukturę szkła

zielonego i brązowego? W pracy zamieszczono bowiem jedynie obraz mikrostruktury szkła bezbarwnego.

- c) Skład chemiczny wykorzystywanego w badaniach pyłu CBPD (tabela 10,7) i dyfraktogram (rys. 10.13) zostały zaczerpnięte z publikacji [poz. 19]. Natomiast podany w dysertacji skład fazowy pyłu jest zupełnie inny niż w przytoczonej publikacji. Skąd wynika ta różnica? Z jakiego zakładu produkcyjnego pochodził wykorzystywany w badaniach odpadowy pył? Czy był to ten sam odpad czy inny?
- d) Doktorantka określiła korelację zależności właściwości mechanicznych i fizycznych wytwarzanej autoklawizowanej cegły wapienno-krzemionkowej zawierającej dodatek materiałów odpadowych. A co w przypadku składu fazowego? Jaka jest zależność składu fazowego od udziału i rodzaju dodawanego odpadu w wytwarzanym materiale?

5. Uwagi dotyczące strony formalnej pracy

Rozprawa napisana została poprawną polszczyzną, chociaż nie udało się Autorce uniknąć drobnych błędów stylistycznych, edytorskich, gramatycznych i interpunkcyjnych. Ponadto w pracy znaleźć można błędne, niefortunne lub dyskusyjne sformułowania. Na przykład:

- a) str. 9: Autorka pisze, że szkło podaje się recyklingowi „prawie całkowicie i bezterminowo”. Co znaczy bezterminowo? Przydatność stłuczki szklanej do recyklingu determinuje rodzaj i stopień jej zanieczyszczenia;
- b) str. 10: błędny zapis wzoru empirycznego (elementarnego) wodorotlenku wapnia;
- c) str. 25: podając związki jakie barwią szkło należy podać stopień utlenienia metalu, co jest bardzo istotne, gdyż determinuje on zabarwienie; np. barwa zielona to - związki Fe(II) i Cr(III), a bursztynowa/brązowa - Fe(III), żółta - Cr(VI);
- d) str. 26: błędny zapis związków emitowanych do atmosfery - jest „...SO, Cl, F”. Związek SO - tlenek siarki(II) jest bardzo nietrwały; występuje podczas wyładowań elektrycznych w mieszaninie S i SO₂, a do atmosfery emitowane są: SO₂, związki chloru (z czego ok. 80% w postaci Cl⁻, a pozostałe - Cl₂), związki fluoru oraz tlenki azotu;
- e) test jednorodności wariancji to test Levene’a, a nie jak błędnie podaje Autorka w pracy test Lavene’a (pomysłodawcą testu był Howard Levene - warto więc poprawnie zapisywać jego nazwisko);
- f) str. 45: Autorka pisze „...do badań wykorzystano szkło opakowaniowe pochodzące z trzech źródeł”. Powinno być „...do badań wykorzystano trzy rodzaje poużytkowego szkła opakowaniowego”, gdyż były to trzy rodzaje szkła pochodzące z jednego źródła czyli z odpadów komunalnych (gospodarstw domowych);
- g) str. 43: Autorka nie podaje źródła rysunków 10.5 i 10.6, chociaż są zaczerpnięte z literatury. Natomiast rys. 10.4 w przedstawianej postaci jest nieczytelny i nic nie wnosi do pracy;
- h) str. 45-46: podany procentowy skład chemiczny w tabeli 10.5 dla badanych odpadów szklanych jest mniejszy lub większy niż 100%. Dla szkła bezbarwnego wynosi on 95,95%, brązowego 99,99%, a zielonego 100,05%. Powinno być 100% - z czego wynika taka niedokładność?; również procentowy skład chemiczny pyłu w tabeli 10.7 nie wynosi 100%;

- i) str. 23: Autorka pisze „...doskonała twardość” szkła, a także „...duża twardość” szkła. Należałoby podać konkretną wielkość - twardość szkła określamy w skali Mohsa. Co oznacza w tym przypadku „doskonała” czy „duża”?
- j) str. 47: zamiast „wzór dyfrakcyjny cząstek stałych” powinno być „obraz dyfrakcyjny” lub „dyfraktogram”;
- k) str. 52: błędny zapis wzoru empirycznego termonatrytu;
- l) str. 68: w tekście są błędne odwołania do rysunku - zamiast rys. 14.16c powinno być 12.16c;
- m) str. 94: w tabeli 13.2 brak jednostek (dla wytrzymałości);
- n) str. 118: na rys. 14.6 warto byłoby zaznaczyć poszczególne fazy, bo sam obraz jest nieczytelny;
- o) str. 119: jest „... nie tylko miara wytworzonego tobermorytu”, a powinno być „... nie tylko ilość wytworzonego tobermorytu”;
- p) str. 136: jest „...w stosunku do próbek o klasycznym składzie”, a powinno być „...w stosunku do próbek kontrolnych (referencyjnych) ”; co oznacza skład klasyczny?

Uwagi krytyczne zawarte w tym punkcie recenzji nie obniżają wartości merytorycznej i ogólnej pozytywnej oceny rozprawy. Mają one charakter dyskusyjny i porządkowy, co powinno pomóc Autorce podczas przygotowywania artykułów do czasopism naukowych.

6. Podsumowanie

Reasumując można stwierdzić, że Pani mgr inż. Katarzyna Borek w pełni opanowała techniki pomiarowe, przeprowadziła badania laboratoryjne i uzyskała oryginalne wyniki o znaczeniu poznawczym. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Sformułowane w rozprawie cele zostały osiągnięte, a teza udowodniona. Z lektury dysertacji wynika, że Autorka posiada ogólną wiedzę w dyscyplinie naukowej inżynieria lądowa i transport oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zamieszczone w niniejszej recenzji uwagi krytyczne mają w większości charakter dyskusyjny, lub odnoszą się do uchybień natury wydawniczej. Należy podkreślić, że nie rzutują one w sposób istotny na wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy. Dobrze opisane i udokumentowane badania eksperymentalne mają dużą wartość poznawczą w aspekcie wytwarzania autoklawizowanej cegły wapienno-krzemionkowej z udziałem odpadów i znaczenie aplikacyjne.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione aspekty, stwierdzam że opiniowana rozprawa spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003, nr 65, poz. 595 z późn. zm) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

