

Gliwice, 15.10.2018r.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny
Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych
Wydział Budownictwa
Politechnika Śląska w Gliwicach

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pt. „*Ocena wpływu dodatku materiału odpadowego powstającego przy produkcji bieli tytanowej na trwałość zaprawy i betonu*” mgr inż. Filipa Chylińskiego, opracowana na podstawie umowy o dzieło nr GF-1131-0036/2018/UDHO z dnia 30 sierpnia 2018r..

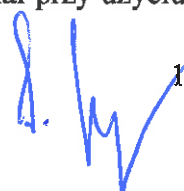
1. Tematyka rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska składająca się z części literaturowej oraz doświadczalnej zawierającej wyniki badań własnych autora i ich interpretację. W końcowej części pracy zawarte jest podsumowanie i wnioski oraz zestawienie literaturowe obejmujące 150 pozycji, w tym 3 pozycje afiliowane nazwiskiem autora. W rozprawie autor odnosi się także do 46 pozycji o charakterze normalizacyjnym i prawnym. Rozprawa zawiera 218 stron, z czego 32 strony stanowią załączniki pokazujące szczegółowe wyniki badań.

Za cel zrealizowanej rozprawy autor przyjął ocenę wpływu odpadowego surowca z produkcji bieli tytanowej na właściwości użytkowe i cechy związane z trwałością zaprawy i betonu. Zostawiona została teza: *Materiał odpadowy, powstający przy produkcji bieli tytanowej, może być zastosowany jako dodatek pucolanowy do betonu. Właściwości użytkowe oraz cechy związane z trwałością betonu zawierającego taki składnik nie są gorsze niż w przypadku betonu z dodatkiem popiołu lotnego.*

Podjęta tematyka jest aktualna i istotna w technologii betonu. Współczesne uwarunkowania ekologiczno-ekonomiczne (emisja gazów cieplarnianych, ograniczona dostępność surowców naturalnych) stymulują proces coraz szerszego stosowania w składzie cementu i betonu ubocznych produktów przemysłowych, głównie pochodzących z procesów wysokotemperaturowych (popioły lotne, pył krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy). Użyty w badaniach odpad ma charakter odmienny – został uzyskany w przy produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową. Nie jest to surowiec odpadowy szeroko dostępny w dużych ilościach, ale poznanie jego wpływu na właściwości betonu, jak i ocena jego wpływu na cechy trwałościowe kompozytów cementowych, poszerza wiedzę na temat szerszego stosowania, innych niż popioły lotne, składników w produkcji betonu. Jest to trend ogólnosiwiatowy. Coraz częściej w świecie zaczynają być stosowane w składzie cementu i betonu wypalane gliny, żużle stalownicze, żużle z produkcji metali nieżelaznych, itp.. Dlatego też podjęta tematyka badawcza, a zwłaszcza postawiona teza, są działaniem zasadnym i ważnym z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia..

Dodatkowym problemem jaki został postawiony przed autorem był kwaśny charakter odpadu. Efektywne jego stosowanie w składzie betonu wymagało dodatkowej obróbki (uszlachetnienia) w procesie płukania i filtracji oraz neutralizacji reszty kwasowej z wykorzystaniem wapna. Optymalną zawartość odpadu w zaprawie autor uzyskał przy użyciu



metod statystycznych z wykorzystaniem funkcji uogólnionej użyteczności oraz modelu materiałowego. Wyniki badań doświadczalnych na zaczynach i zaprawach zostały potwierdzone poprzez badanie właściwości mieszanek betonowych i stwardniałego betonu, ze szczególnym zwróceniem uwagi na trwałość w kontekście przyszłościowej aplikacji.

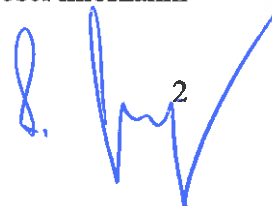
Rozprawa ma charakter interdyscyplinarny związany z technologią chemiczną i budownictwem.

2. Charakterystyka rozprawy

Rozprawa tradycyjnie składa się z części teoretycznej i badań własnych. W części teoretycznej autor skupił swoją uwagę na trwałości kompozytów cementowych. Syntetycznie przedstawił poszczególne rodzaje korozji znane z literatury oraz z norm przedmiotowych, głównie PN-EN 206:2016. Omówił także dodatki stosowane w składzie betonu. Szczególną uwagę zwrócił na dodatki typu II oraz na stosowanie, innych niż klinkier portlandzki, składników głównych w składzie cementu. Oprócz wymagań normowych autor wymienił dwie aprobaty techniczne wydane przez Instytut Techniki Budowlanej, tj. AT-15-8514/2012 na stosowanie popiołu lotnego wapiennego w składzie betonu niekonstrukcyjnego i AT-15-5257/2009. Dostyc duzo uwagi w części teoretycznej autor poświęcił, co zrozumiałe w kontekście tematu rozprawy, problematyce produkcji bieli tytanowej i omówieniu odpadów powstających w tym procesie. Część teoretyczna zamknięta jest syntetyczną konkluzją uzasadniającą tematykę i zakres badań własnych.

W części teoretycznej są pewne fragmenty dyskusyjne lub wymagające poszerzenia podanych informacji, np.:

- str. 17÷30 – autor pisząc o trwałości powołuje się na klasy ekspozycji z normy PN-EN 206 podając głównie przykłady występowania określonego rodzaju korozji w budownictwie, jednakże nie podaje i nie analizuje wymagań zawartych w normie, co do składu i właściwości betonu,
- str. 32 - w tabelicy 7 zawarte są dane odnośnie ilości stosowanych ubocznych produktów przemysłowych w przemyśle betowym z lat 2006-2008, natomiast autor odnosi się do poz. literaturowej [84] z roku 1997. Jak to możliwe ? Wymienione są w tabelicy zużle stalownicze, ale chyba sprawa dotyczy zużli wielkopieczowych,
- str. 34 – pada stwierdzenie, iż popiół lotny krzemionkowy jest jedynym rodzajem popiołu, co do którego wymagania zawarte są w normie zharmonizowanej. Recenzent stwierdza, iż norma EN 197-1 jest także normą zharmonizowaną, a zawiera jako składnik główny, zarówno popiół lotny krzemionkowy, jak i wapienny. Ograniczenie CaO wolnego do 2,5% (tablica 8) nie jest zapisane w aktualnej normie PN-EN 450-1:2012. W tej samej tabelicy ograniczenie wymagań dla popiołu lotnego kategorii S tylko do 12% pozostałości na sicie jest niepełne, wymagane jest także ograniczenie wodożądności o 5% dla mieszaniny cementowo-popiołowej zawierającej 30% popiołu lotnego,
- str.40 – autor stwierdza, że popioły lotne fluidalne zawierają związki wapnia o właściwościach hydraulicznych, proszę je wymienić ?
- str. 42-44 – wymagania dla popiołu fluidalnego w tabelicy 13 są bardzo liberalne, a zdaniem recenzenta są także niewłaściwe z punktu widzenia właściwości mieszanek



betonowej i stwardniałego betonu, w tym trwałości stali zbrojeniowej ? Czy autor podziela ten pogląd ? Dlaczego, jeżeli właściwości betonu z udziałem popiołu lotnego fluidalnego są takie same, jak cementu referencyjnego, wciąż wytwarzamy wysokoemisyjny klinkier portlandzki i ciągle mamy kilka mln ton niezagospodarowanego popiołu lotnego fluidalnego ?

- str.50 – czy niska temperatura betonu (poniżej 50°C) jest zawsze wadą w inżynierii budowlanej ?.

Część badawcza rozprawy rozpoczyna się bardzo przejrzystym schematem badań własnych. Punkt 3 rozprawy „Aparatura badawcza” ma trochę nieadekwatny tytuł do zawartości i bardziej odpowiedni byłby zapis „Zastosowane metody badań”. W treści rozdziału brak opisu zasad i metodyki pomiaru ciepła hydratacji i innych procedur badawczych zastosowanych przy realizacji części doświadczalnej rozprawy.

W następnych rozdziałach autor scharakteryzował składniki spoiw, tj. szlam porozkładowy, cement portlandzki CEM I 42,5R i popiół lotny krzemionkowy. W rozdziale 5 zostały przedstawione obszernie wyniki badań mające ocenić wpływ badanego odpadu na właściwości kompozytów cementowych. Zakres badań obejmował właściwości zaczynów, zapraw i betonów. Uzyskane wyniki posłużyły do optymalizacji składu kompozytu cementowego z wykorzystaniem modelu materiałowego (rozdział 6).

Rozdział 7, zdaniem recenzenta ma ukierunkowanie na aplikację prowadzonych badań, został poświęcony ocenie cech jakościowych betonu z udziałem badanego odpadu. Zakres badań obejmował:

- właściwości mechaniczne,
- badanie skurczu,
- nasiąkliwości i wodoszczelności,
- mrozoodporności metodą zwykłą i z użyciem soli odladzających.
- badania mikrostrukturalne.

W pierwszym etapie badań beton zaprojektowano dla klasy ekspozycji XD3 i XF4 (klasa wytrzymałości betonu naściskanie C35/45).

Uwagi do pierwszego etapu badań:

- dlaczego stosowany dodatek odpadu o charakterze pucolanowym nie był wliczany do ilości cementu i współczynnika w/c, jak zazwyczaj postępuje się przy stosowaniu popiołu lotnego (w rozprawie dodatek referencyjny),
- w oparciu o jaką podstawę liczono w/s,
- jak była konsystencja mieszanki betonowej z odpadem po upływie 90 minut (termin normowy),
- rys.53 wyprzedza w pracy rys. 52,
- podano błędne (6%) wymaganie dla nasiąkliwości z nieaktualnej normy PN-B-06250 (jest 5,0%),
- dlaczego, zdaniem autora, napowietrzenie zwiększa nasiąkliwość,
- recenzent nie zgadza się z poglądem autora zamieszczonym na str. 142-143, odnośnie wymagań co do szczelności betonu. W przyjętych klasach ekspozycji XD3 i XF4 szczelność betonu jest podstawą trwałości.



W celu rozszerzenia zakresu stosowania odpadu w składzie betonu autor przebadał betony mniej odpowiedzialne betony niskiej klasy wytrzymałościowej C 16/20, rozszerzając zakres badań o głębokość karbonatyzacji.

Treść merytoryczną zamyka podsumowanie, gdzie zawarte są także wnioski z przeprowadzonych badań i analiz wyników.

3. Uwagi ogólne i szczegółowe

Część uwag została przedstawiona przy omawianiu zawartości pracy. Uwagi w tej części dotyczą całości problematyki.

1. Recenzent zwraca uwagę na fakt, że zastosowany dodatek w postaci odpadu o powierzchni właściwej powyżej $8000\text{cm}^2/\text{g}$ powoduje wysoką wodozadność układu spoiwowego (cement + dodatek odpadu), a tym samym wywiera znaczący wpływ tej cechy na kształtowanie się właściwości reologicznych zapraw i mieszanek betonowych w czasie. Podwyższona wodozadność może także „sztucznie” zawyżać właściwości mechaniczne badanych układów spoiwowych, zwłaszcza w okresie początkowym, ponieważ efektywne w/c (w/s) w twardniejącym zaczynie będzie obniżone o ilość wody zaabsorbowaną przez ziarna odpadu o wysokiej wodozadności. Dlatego też sugeruję w przyszłości zarabianie zapraw przy jednakowym rozplywie, a nie przy stałym w/c (w/s) lub stosować domieszkę upłynniającą. Miarą odniesienia może być rozplyw zaprawy normowej wykonanej z cementu portlandzkiego CEM I. Cementy z dodatkiem popiołu lotnego mają właściwości reologiczne uzależnione od jakości zastosowanego popiołu.
2. Autor w pracy podaje, że dodatek odpadu do twardniejącego układu nie zmienia poziomu ciepła hydratacji. Jednakże ewidentnie na rys. 21 (str. 89) widać, iż ze wzrostem ilości szlamu (odpadu) spada intensywność wydzielania ciepła. W treści całej pracy brak jest informacji na temat I efektu (po kilku minutach) na krzywej przebiegu szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji spoiwa. Jest to zazwyczaj efekt o intensywnym wydzielaniu ciepła, związanego z adsorpcją wody i powierzchniowym rozpuszczaniem badanej substancji. Stąd pytanie, czy ta ilość ciepła była uwzględniana w ocenie efektów termicznych? W literaturze można spotkać pogląd, iż ilość ciepła towarzysząca temu efektowi może być miarą aktywności badanej pucolany.
3. Oceniając wpływ określonego dodatku na kształtowanie się właściwości kompozytów cementowych należy uwzględnić wpływ tego składnika na efekt wypełnienia, zwłaszcza, kiedy jego powierzchnia właściwa wynosi ok. $8000\text{ cm}^2/\text{g}$ i jest dwa razy wyższa od powierzchni właściwej cementu portlandzkiego CEM I 42,5R. Każdy składnik cementu (spoiwa), w tym cement, ma zarówno funkcję wypełniającą (doszczelniającą), jak i rolę aktywnego dodatku. Oczywiście proporcje pomiędzy tymi funkcjami są zmienne dla poszczególnych dodatków. I tak, np. zmielony wapień ma głównie funkcję wypełniającą z minimalną aktywnością chemiczną, natomiast zmielony granulowany żużel wielkopiecowy, w zależności od stopnia przemiału, ma funkcję wypełniającą i aktywność chemiczną przewyższającą nawet aktywność klinkieru portlandzkiego. Jest oczywiście pytanie, po jakim okresie aktywność



określonego rodzaju dodatku wpłynie na właściwości wytrzymałościowe matrycy cementowej.

4. Recenzent ma zastrzeżenia co do metodyki badań, głównie przy badaniach z wykorzystaniem termogravimetrii. Zdaniem recenzenta przyjęta temperatura suszenia 40°C jest zbyt niska dla tego rodzaju odpadu. Przeprowadzanie badań w atmosferze powietrza powoduje, iż efekt endotermiczny od rozkładu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest zafałszowany efektem egzotermicznym pochodzącym od spalania resztkowego węgla w popiele lotnym.
5. Aplikacja proponowanego rozwiązania powinna być poprzedzona rzetelną analizą ekonomiczną. Biorąc pod uwagę aktualną cenę i dostępność popiołu lotnego, wydaje się iż proponowane rozwiązanie nie jest atrakcyjne, tak od strony inwestycyjnej (budowa stanowiska obmywania i neutralizacji), jak i rynkowej. Należy to przeanalizować.

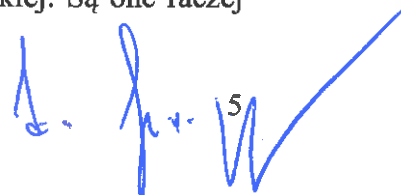
4. Ocena osiągnięć zawartych w rozprawie.

Recenzowana rozprawa doktorska P. mgr inż. Filipa Chylińskiego pt. „*Ocena wpływu dodatku materiału odpadowego powstającego przy produkcji bieli tytanowej na trwałość zaprawy i betonu*” stanowi interesującą pracę naukowo-badawczą w dziedzinie technologii betonu, o istotnym i wyraźnie zaakcentowanym znaczeniu praktycznym w zakresie zastosowania badanego dodatku w składzie kompozytów cementowych. Problem jest ważny dla funkcjonowania podmiotu gospodarczego wytwarzającego ten rodzaj surowca odpadowego (odpad uciążliwy dla środowiska o charakterze kwaśnym).

Autor sformułował oryginalny problem naukowy i starał się go rozwiązać w sposób rzetelny poprzez szeroki zakres badań doświadczalnych. Zdaniem recenzenta zamierzony cel został w dużym stopniu osiągnięty. W swojej rozprawie zawarł wiedzę teoretyczną z zakresu produkcji bieli tytanowej z uwypukleniem problematyki gospodarki odpadami oraz stosowania dodatków typu II w składzie betonu. Wykazał się umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia badań o charakterze interdyscyplinarnym (technologia chemiczna, inżynieria materiałowa, budownictwo). Przeprowadzona przez autora analiza wyników badań jest prawidłowa i przekonująca, a wnioski z niej wynikające zostały sformułowane w miarę poprawnie i potwierdzają osiągnięcie sformułowanego na wstępie celu pracy. Zdobyte przez autora doświadczenie badawcze pozwoliło na zaplanowanie przyszłościowego zakresu badań, który przybliży go do pełniejszego poznania i rozwiązania interesującego problemu naukowego, jakim jest odzysk odpadowego szlamu z produkcji bieli tytanowej.

Reasumując stwierdzam, iż rozprawa doktorska Pana Filipa Chylińskiego jest pracą o szerokim zakresie merytorycznym, zawiera wyniki badań o potencjale publikacyjnym i aplikacyjnym. Przygotowanie rozprawy wymagało od autora dużego zaangażowania czasowego na szczegółowe poznanie i interpretację uzyskanych wyników badań, uzyskanych przy zastosowaniu szeregu metod badawczych i odniesienia ich do wyników uzyskanych przy stosowaniu popiołu lotnego jako dodatku referencyjnego..

Podsumowując stwierdzam, że zamieszczone w recenzji uwagi krytyczne i polemiczne nie umniejszają mojej pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej. Są one raczej



zaproszeniem autora rozprawy do dyskusji oraz bardziej wnikliwego i krytycznego spojrzenia na analizę uzyskanych wyników. Mogą też być wskazówką w dalszym rozwoju naukowym.

5. Wniosek końcowy

Stwierdzam, iż praca doktorska mgr inż. Filipa Chilińskiego w pełni spełnia ustawowe wymagania określone w ustawie z dnia 14 marca 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 mgr inż. Filipa Chilińskiego do publicznej obrony przed Komisją Rady Naukowej Instytutu Techniki Budowlanej w Warszawie.

