

Katowice, 21 września 2022 r.

Prof. dr hab. Adam Smoliński
Główny Instytut Górnictwa
Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice
asmolinski@gig.eu

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Krzysztofa Knaś

pt. „Badania zmian strukturalnych materiałów antropogenicznych poddanych aktywacji mechanicznej”

Podstawą opracowania niniejszej recenzji było pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, prof. dr hab. inż. Małgorzaty Klimek, z dnia 22 sierpnia 2022 roku. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Arkadiusz Szymanek, prof. Politechniki Częstochowskiej.

1. Tematyka rozprawy doktorskiej i trafność jej wyboru

Praca poświęcona jest badaniom zmian strukturalnych w materiale krzemionkowego popiołu lotnego aktywowanego mechanicznie w młynie elektromagnetycznym. W pracy Doktorant omówił również wpływ wspomnianej aktywacji popiołu lotnego na jego właściwości użytkowe jako dodatku do betonu.

Gwałtowny rozwój cywilizacyjny pociąga za sobą coraz większe zapotrzebowanie na surowce naturalne, których zasoby ulegają wyczerpywaniu i w niedalekiej przyszłości prognozuje się spadek ich podaży. Dlatego też należy tematyka pracy doktorskiej jest bardzo aktualna w

światle wysiłków podejmowanych na świecie w zakresie dążenia do rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym. Efektywne gospodarowanie surowcami naturalnymi jest wyzwaniem większości krajów posiadających ograniczone ilości zasobów własnych surowców. Rozwój gospodarczy wymusza importowanie coraz większych ilości surowców strategicznych dla gospodarki, co wymaga pilnych działań z uwagi na aspekty bezpieczeństwa dostaw, ekonomiczne oraz ochrony środowiska. W literaturze naukowej pojawiają się doniesienia o możliwości wykorzystania zamienników surowców naturalnych, w postaci materiałów antropogenicznych nazywanych surowcami antropogenicznymi. Należy jednak pamiętać, że mimo wysiłków naukowców, zmierzających do zwiększenia dostępności i wykorzystania w gospodarce tych materiałów antropogenicznych, czyli mineralnych surowców wtórnych pochodzących z przemysłu, materiały te nie zawsze odpowiadają wszystkimi swoimi właściwościami odpowiednikom pochodzenia naturalnego.

W tę lukę badawczą wpisuje się praca doktorska mgr inż. Krzysztofa Knaś, który przeprowadził systematyczne badania zmian strukturalnych w poddawanych aktywacji mechanicznej krzemionkowych popiołach lotnych, co skutkowało poprawą ich właściwości użytkowych, w tym w kontekście ich wykorzystania do otrzymywania zapraw cementowo-popiołowych.

Praca wpisuje się w światowy nurt badań nad nowymi sposobami zwiększenia potencjału zagospodarowania materiałów antropogenicznych, w tym w szczególności krzemionkowego popiołu lotnego, elementów ramach rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym.

Reasumując uważam, że zaproponowany temat i zakres pracy doktorskiej wpisują się bez wątplenia w obszar ważnych i aktualnych problemów dotyczących efektywnych sposobów zagospodarowania materiałów antropogenicznych w dążeniu do realizacji gospodarki o obiegu zamkniętym. Tym samym stwierdzam, że podjęcie tematu należy uznać za w pełni uzasadnione.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska zawiera 111 stron, 9 rozdziałów, 43 rysunków, 17 tabel i 126 pozycji bibliograficznych, wśród których 50% stanowią obcojęzyczne publikacje naukowe (głównie w języku angielskim). Brakuje jednak kwerendy literatury z ostatnich lat. Większość pozycji literaturowych jest sprzed kilku i kilkunastu lat.

Rozprawę doktorską rozpoczyna krótki wstęp, w którym mgr inż. Krzysztof Knaś opisuje i uzasadnia problem badawczy związany z faktem, że surowce/materiały antropogeniczne nie zawsze dorównują swoimi właściwościami odpowiednikom pochodzenia naturalnego, przedstawiając to na przykładzie krzemionkowego popiołu lotnego, w kontekście jego zastosowania jako zamiennika cementu. Doktorant stwierdza, że odpowiednie do tego celu właściwości krzemionkowego popiołu lotnego można uzyskać poprzez zastosowanie aktywacji mechanicznej, podczas której energia mechaniczna powoduje zmiany strukturalne (defekty, dyslokacje itp.) w przetwarzanym materiale, czemu poświęca badania przedstawione w pracy doktorskiej.

Rozważania w części teoretycznej pracy Doktorant zawiera na 25 stronach i rozpoczyna je od zwięzłego omówienia i zdefiniowania materiałów antropogenicznych, jako materiałów stanowiących uboczne produkty, powstające w łańcuchach produkcyjnych wielu gałęzi gospodarki. Po krótkim omówieniu problemu Doktorant przechodzi do charakterystyki popiołów lotnych przedstawiając sposoby ich klasyfikacji i kierunki ich zagospodarowania, ze szczególnym uwzględnieniem kwestii związanych z szeregiem wymogów legislacyjnych oraz norm i aprobat technicznych, określających ich właściwości (m.in. promieniotwórczość, skład chemiczny, wymywalność metali, pH, ChZT, powierzchnia właściwą, itp.), które muszą zostać spełnione dla uzyskania odpowiednich atestów dopuszczających gospodarcze wykorzystanie popiołu oraz produktów zawierających go w swoim składzie. Dlatego też tak ważne są metody modyfikacji właściwości popiołów lotnych, które również zostały szczegółowo opisane w pracy doktorskiej. Ostatnią część rozważań w części teoretycznej pracy Doktorant poświęca przeglądowi stanu wiedzy na temat mechanicznej aktywacji substancji, która zgodnie z przedstawioną w pracy definicją jest procesem powodującym wzrost reaktywności substancji, która sama pozostaje niezmienną. Wymaga to dodatkowego wyjaśnienia podczas publicznej obrony. Mianowicie, Doktorant stwierdza w pracy, że aktywacja powoduje zmianę składu lub struktury (tym samym traktuje ją jako reakcję mechanochemiczną), a jednocześnie, że „aktywacja mechaniczna poprzedza reakcję i nie ma wpływu na jej dalszy przebieg”. Taki zapis stawia pod znakiem zapytania zasadność procesu aktywacji mechanicznej. Aktywacja mechaniczna, jak słusznie zostało zauważone, powoduje zmiany składu/struktury i wykonuje się ją po to, by móc uzyskać pożądane właściwości (i je wykorzystać w kolejnych krokach – reakcjach). Potwierdzeniem tego są przytoczone przez Doktoranta badania (Tkacova 1989 oraz Bis i in. 2001) w których można znaleźć potwierdzenie, że aktywacja mechaniczna jest procesem fizycznym, który wywołuje zmiany strukturalne.

Przegląd stanu wiedzy kończy krótkie, syntetyczne podsumowania części literaturowej, uzasadniające cel prowadzenia podjętych badań i stanowiące nawiązanie do kolejnej części rozprawy, przedstawiającej metodykę i część badawczą. Przegląd stanu wiedzy jasno wskazuje element nowości pracy doktorskiej, jakim jest określenie zmian strukturalnych zachodzących podczas aktywacji materiału antropogenicznego przy zastosowaniu młyna elektromagnetycznego, na przykładzie krzemionkowego popiołu lotnego. Podkreślono również użyteczny aspekt pracy jakim jest odzysk odpadów, oszczędność naturalnych zasobów surowców, ograniczenie powierzchni istniejących składowisk oraz zmniejszenie emisji zanieczyszczeń.

W kolejnej części rozprawy doktorskiej przedstawiono tezę oraz cele pracy. Moim zdaniem rozdział ten powinien zostać umieszczony na początku pracy, co ukierunkowałoby uwagę czytelnika na elementy nowości podjęte w pracy doktorskiej. Doktorant postawił tezę o istnieniu możliwości zwiększenia reaktywności krzemionkowego popiołu lotnego poprzez jego mechaniczną aktywację w młynie elektromagnetycznym. Postawiona została jedna teza pracy, a więc tytuł rozdziału powinien brzmieć „Teza i cele pracy”, a nie „Tezy i cele pracy”.

Zdefiniowano trzy cele pracy. Dwa pierwsze, dotyczące analizy wpływu aktywacji mechanicznej w młynie elektromagnetycznym na zmiany strukturalne krzemionkowych popiołów lotnych oraz opracowanie modelu fizycznego rozdrobnienia ziaren popiołu lotnego podczas jego mechanicznej aktywacji można zaliczyć do celów badawczych pracy. Trzeci cel, związany z określeniem efektywności aktywowania popiołu w oparciu o przyrost wytrzymałości spoiw cementowych z popiołem aktywowanym w porównaniu do wytrzymałości spoiw cementowych zawierających popiół nieprzetworzony, stanowi cel użyteczny pracy. Ponadto zdefiniowana 7 celów szczegółowych.

Rozdział 5 pracy dotyczy metodyki badań. Procedura badawcza realizowana była według zdefiniowanych pięciu etapów obejmujących: przygotowanie materiałów do badań (próbki krzemionkowego popiołu lotnego), przeprowadzenie procesu aktywacji materiałów w młynie elektromagnetycznym, określenie właściwości fizyko-chemicznych próbek materiału wyjściowego oraz po modyfikacji, określenie wpływu aktywacji w młynie elektromagnetycznym na zmiany fizykochemiczne w aktywowanym materiale oraz określenie wpływu aktywacji materiału na jego właściwości użytkowe. Metodyka badań została opisana bardzo skrótowo. W rozdziale zatytułowanym metodyka badań oczekiwałbym szczegółowego opisu sposobu realizacji poszczególnych etapów badań. Proszę o ustosunkowanie się do tego

podczas publicznej obrony. W rozdziale 6 szczegółowo opisano z kolei stanowisko badawcze do mechanicznej aktywacji popiołów lotnych.

Rozdziały 7 i 8 są najważniejszymi rozdziałami w pracy, gdyż przedstawiono w nich wyniki badań własnych Doktoranta dotyczące badań krzemionkowego popiołu lotnego i jego mechanicznej aktywacji, w tym wyniki badań rozkładu wielkości ziaren, morfologii oraz badań rentgenograficznych i struktury popiołu przed i po mechanicznej aktywacji, wykonanych metodą FTIR. Dodatkowo Doktorant przedstawia i szczegółowo omawia wyniki analiz widma elektronowego rezonansu magnetycznego próbek aktywowanego krzemionkowego popiołu lotnego. Doktorant w ramach realizacji pracy doktorskiej wykazał się biegłością w stosowaniu licznych technik analitycznych.

W rozdziale 8 Doktorant przedstawia wyniki badań wykazujących poprawę właściwości użytkowych aktywowanych popiołów lotnych, potwierdzając tym samym użyteczny charakter pracy doktorskiej. W swoich badaniach Doktorant potwierdził efektywność mechanicznej aktywacji popiołu w oparciu o wyniki świadczące o przyroście wytrzymałości spoiw cementowych z popiołem aktywowanym w porównaniu do wytrzymałości spoiw cementowych zawierających popiół nieprzetworzony. Szczególnie cenne są wyniki dotyczące wskaźnika wytrzymałości mechanicznej normowych zapraw cementowo-popiołowych z użyciem popiołu odniesienia oraz modyfikowanego. Przeprowadzone przez Doktoranta badania potwierdziły, że zastąpienie popiołu odniesienia przez 25% dodatek popiołu aktywowanego mechanicznie skutkuje istotnym wzrostem wytrzymałości zaprawy na ściskanie we wszystkich podanych w normie czasach jej twardnienia przy jednoczesnym zmniejszeniu wodożądności zaprawy z popiołem z poziomu 96,6% do 88,9%.

Niestety zarówno w części związanej z metodyką badawczą jak i w części opisującej badania własne nie znalazłem informacji na temat powtarzalności otrzymanych wyników. Nie przedstawiono też analizy błędów. Bardzo proszę o komentarz na ten temat podczas publicznej obrony pracy.

Część dotyczącą badań własnych kończy rozdział 9, w którym Doktorant przedstawia podsumowanie głównych wniosków wynikających z badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej.

Czytając rozprawę doktorską zauważono pewne niedociągnięcia o charakterze redakcyjnym. Wybrane z nich przedstawiono poniżej:

- ✓ Nie uniknięto drobnych potknięć o charakterze edycyjnym (np. na str. 11 jest „...rynku popiołów lotnych została wyceniona na 4,13 USD” powinno być „...rynku popiołów lotnych została wyceniona na 4,13 mld USD”; na str. 15 jest „...poprzez wzajemne zdarzenia. A następnie dodano ...” powinno być „...poprzez wzajemne zdarzenia, a następnie dodano ...”; na str. 22 jest „...niektóre długo żyjące stan...” powinno być „...niektóre długo żyjące stany...”; na str. 23 na Rys.5 jest „Deformacjaplastyczna” powinno być „ Deformacja plastyczna”; na str. 43 jest „...i ładunek elektryczny gromadzące się podczas naświetlania...” a powinno być „...i ładunek elektryczny gromadzący się podczas naświetlania...”; na str.72 jest „...metodą porozymetri...” a powinno być „...metodą porozymetrii...”).
- ✓ Nazewnictwo związków chemicznych powinno być zgodne z terminologią IUPAC (np. str. 39 jest dwutlenek krzemu i tlenek żelaza, a powinno być tlenek krzemu IV i tlenek żelaza II).
- ✓ W całej pracy powinny być konsekwentnie stosowane jednostki SI, np. tony powinny być zapisane jako Mg (patrz np. Tabela 6 na str.18).
- ✓ Tytuł tabeli 9 na str.40 jest niedokończony.
- ✓ Doktorant stosuje w pracy kolokwializmy, np. str.84 „...wraz ze wzrostem czasu aktywacji, **a co za tym idzie** powierzchni właściwej ...”.
- ✓ W spisie literatury dla pozycji [13], [37], [108] nie wymieniono wszystkich autorów prac, jak w przypadku wszystkich pozostałych pozycji literaturowych.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Knaś spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65. Poz. 595 z późniejszymi zmianami). Zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Częstochowskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Krzysztofa Knaś do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

