



## OPINIA

o rozprawie doktorskiej mgr inż. Barbary Słomki-Słupik pt. „Analiza oddziaływania czynników agresywnych na beton oczyszczalni ścieków” wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej z dnia 01.08.2012 r.

### 1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana praca dotyczy zagadnienia wpływu agresywnych jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$ , składników ścieków koksowniczych na zaczyn cementowy. Zagadnienie ważne z poznawczego i praktycznego punktu widzenia, przede wszystkim ze względu na trwałość betonu zbiorników zawierających ścieki koksownicze.

Recenzowana rozprawa doktorska składa się z wprowadzenia 10 rozdziałów, zestawienia wyników badań i wniosków (11), spisu literatury obejmującego 260 pozycji i przedstawiona została na 212 stronach. We wprowadzeniu Autorka formułuje zarys problemu agresji ścieków koksowniczych na beton, wprowadza cele i zadania rozprawy. Rozdział 1 zawiera podstawowe wiadomości o ściekach koksowniczych i ich agresywności. Rozdział 2 jest opisem hydratacji cementu i mikrostruktury zaczynu cementowego. Następne dwa rozdziały (3 i 4) obejmują analizę literatury na temat reakcji chemicznych zachodzących w zaczynie cementowym pod wpływem jonów amonowych i chlorkowych oraz konsekwencji ich obecności w betonie. Rozdział 6 opisuje zakres badań laboratoryjnych obejmujący wpływ chlorku amonu na stwardniałe zaczyny cementowe wykonane z różnego rodzaju cementu. Rozdziały 7, 8, 9 i 10 zawierają wyniki badań i ich analizę, kolejno: składu mineralnego zaczynów oznaczonego rentgenograficznie, porowatości określonej przy wykorzystaniu komputerowej obróbki obrazu mikroskopowego, mikrostruktury analizowanej pod mikroskopem skaningowym oraz zawartości chlorków w zaczynach oznaczonych metodą potencjometryczną. Rozdział 11 jest podsumowaniem wyników badań i próbą powiązania składu fazowego, porowatości i mikrostruktury zaczynu cementowego z agresywnym oddziaływaniem jonów chlorkowych i amonowych. Pracę kończy bogaty spis literatury przedmiotu zawierający 260 pozycji z czego 11 pozycji należy do Doktorantki, a 4 z nich są samodzielne.

## 2. Merytoryczna ocena rozprawy

Tematyka recenzowanej pracy jest uzasadniona i wynika z jednej strony ze ścisłych jej związków z problemem trwałości betonu, a z drugiej z braku dostatecznej wiedzy oddziaływania na beton ścieków pochodzących z zakładów koksowniczych.

Autorka sformułowała zasadniczy cel pracy, którym było określenie degradującego wpływu wybranych składników ścieków koksowniczych tj. jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$  na zaczyn cementowy. Celem pracy było również określenie szybkości dyfuzji jonów chlorkowych w zaczynach o zwiększonej porowatości.

Następnym celem jak podaje Autorka, cytując: "było doświadczalne sprawdzenie, czy rozkład faz w zaczynie, polegający na przechodzeniu jonów wapnia do roztworu spowoduje stopniowy wzrost porowatości matrycy cementowej oraz dyfuzji jonów wapnia z jej wnętrza do roztworu. Równocześnie powinna następować dyfuzja jonów chlorkowych do wnętrza próbki z utworzeniem soli Friedla".

Ostatni cel jest trudny do zrealizowania, ponieważ rozkład faz w zaczynie nie jest wyłącznie wynikiem przejścia jonów wapniowych do roztworu, a także ze względu na zakres przeprowadzonych w pracy badań.

Określone w pracy cele Autorka realizuje poprzez badania wpływu nasyconego roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na stwardniałe zaczyny cementowe wykonane z trzech cementów różniących się składem mineralnym (portlandzkiego odpornego na siarczan CEM I 42,5 N-HSR/NA, portlandzkiego CEM I 42,5R i hutniczego CEM III/A 32,5-LH/HSR/NA).

Działanie agresywnego medium ocenia na podstawie badań składu fazowego zaczynów, mikrostruktury, porowatości i zawartości jonów chlorkowych, przy wykorzystaniu odpowiednio, dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii skaningowej i miareczkowania potencjometrycznego. Na uwagę zasługuje wykorzystanie do badań porowatości zaczynów komputerowej analizy obrazów uzyskanych pod mikroskopem skaningowym.

Ważną częścią pracy są badania składu fazowego zaczynów za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej kolejnych warstw próbki pobieranych od zewnątrz w głąb próbki do głębokości 14 mm. Grubość warstwy wynosiła od 0,5 do 1,0 mm. Na podstawie badań rentgenograficznych Autorka dokonała oceny wpływu roztworu  $\text{NHCl}$  na zmiany składu fazowego zaczynów cementowych otrzymanych z różnych cementów w zależności od odległości od powierzchni próbki.

Takie podejście pozwoliło na wykazanie, że w próbkach zaczynów niezależnie od rodzaju cementu z którego został wykonany, roztwór  $\text{NH}_4\text{Cl}$  powoduje ubytek portlandytu w warstwach powierzchniowych i można sądzić, że ubytek tej fazy w tych warstwach zależy od czasu oddziaływania roztworu  $\text{NHCl}$ . Podobnie w warstwach brzegowych zanika sól Friedla i ettringit.

Ciekawe są również spostrzeżenia Autorki odnośnie tworzenia się thaumazytu z fazy C-S-H, CH i siarczanów zawartych w fazach amorficznych, a następnie gipsu z rozkładu ettringitu i thaumazytu.

Chociaż biorąc pod uwagę, że fazy bezpostaciowe obecne w zaczynie nie są wykrywalne przy użyciu dyfrakcyjnej metody badań, to zidentyfikowane fazy krystaliczne w poszczególnych warstwach zaczynu dają obraz zachodzących reakcji pod wpływem chlorku amonu. Potwierdziły to wyniki badań próbek pod mikroskopem skaningowym z mikroanalizą rentgenowską przeprowadzone przez Autorkę. Pozwoliły one również na uzyskanie szeregu ważnych informacji na temat mikrostruktury, wielkości i pokroju kryształów, także tych nie zidentyfikowanych rentgenograficznie. Szczególnie interesujące są obserwowane skupiska watorytu, kryształów zasadowego chlorku wapnia i soli Friedla.

Na szczególną uwagę zasługuje podjęcie próby zastosowania komputerowej analizy obrazów uzyskanych pod mikroskopem skaningowym z zastosowaniem elektronów wstecznie rozproszonych do ilościowego wyznaczenia udziału porów. Umożliwiło to ocenę porowatości zaczynu w sposób zdecydowanie dokładniejszy niż przy stosowaniu porozymetrii rtęciowej.

Analiza wykresów zmian porowatości zaczynów z różnych cementów po tym samym czasie działania agresywnego roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pozwoliła Autorce na wykazanie wpływu rodzaju cementu na porowatość zaczynów i powiązanie z postępem hydratacji cementu, różnicą ilości i rodzaju tworzących się zhydratyzowanych faz w zależności od składu cementu.

Określenie rozkładu stężenia jonów chlorkowych w zaczynach metodą miareczkowania potencjometrycznego o dużej dokładności oznaczenia pozwoliło Doktorantce na ciekawe stwierdzenie, że stężenie jonów chlorkowych w warstwie powierzchniowej nie jest największe, a zawartość jonów chlorkowych w próbkach wzrasta z czasem w większej odległości od powierzchni i jest różna w zależności od rodzaju cementu.

W podsumowaniu Doktorantka podjęła próbę określenia zależności pomiędzy zawartością jonów chlorkowych, porowatością i zawartością 6 faz w badanych zaczynach: kalcytu, gipsu, soli Friedla, thaumazytu, ettringitu i portlandytu.

Jakkolwiek trudno o jednoznaczne stwierdzenie takich zależności to analiza zbiorcza wyników badań pozwoliła na wskazanie złożonych procesów, które zachodzą w zaczynach pod wpływem agresywnego medium mających wpływ na mechanizm i rodzaj tworzących się faz oraz porowatość zaczynu.

### 3. Uwagi ogólne

- Prezentowane wyniki badań wpływu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na zaczyn cementowy bardziej odzwierciedlałyby rzeczywistość gdyby do badań stosowano roztwory chlorku amonu o stężeniu zbliżonym do występujących w ściekach koksowniczych.
- Analiza zachodzących procesów w zaczynie cementowym na podstawie ilościowego oznaczenia ich składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej obarczana jest błędem wynikającym z niewykrywalności małej ilości faz oraz faz amorficznych.

- Przygotowanie zaczynów do badań rentgenograficznych po określonym czasie hydratacji wymagało przerwania procesu hydratacji według znanej procedury (przemywanie próbki eterem i acetonem), w zamkniętym słoiku proces hydratacji będzie dalej.
- Wnioski zawierają stwierdzenia wynikające z wiedzy Autorki, a nie z badań : wniosek 1 (pH i szybkość migracji agresywnej fazy ciekłej nie badano), to samo dotyczy wniosku 2 i 8 (nie badano pH) oraz 5 (nie badano składu chemicznego zaczynu ).
- Wnioski są zbyt szczegółowe, wystarczy jeśli zawierają potwierdzenie realizacji wyznaczonych celów.
- Nie wskazane jest umieszczanie norm i stron internetowych w spisie literatury.

#### 4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując mogę stwierdzić, że zasadniczy cel pracy, którym było określenie degradującego wpływu wybranych składników ścieków koksowniczych (Autorka wybrała roztwór  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) na zaczyn cementowy został osiągnięty.

Autorka na podstawie badań składu fazowego poszczególnych warstw zaczynu cementowego, (począwszy od powierzchni do 14 mm w głąb), za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i mikroskopii skaningowej, badań stężenia jonów chlorkowych oraz badań porowatości, stwierdziła niekorzystny wpływ agresywnego roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na mikrostrukturę i skład fazowy zaczynów.

Pozostałe dwa cele również zostały osiągnięte. Pierwszy dotyczący określenia szybkości dyfuzji jonów chlorkowych, Autorka zrealizowała na podstawie badań przy zastosowaniu metody miareczkowania potencjometrycznego.

Natomiast drugi dotyczący doświadczalnego sprawdzenia, czy rozkład faz w zaczynie, polegający na przechodzeniu jonów wapnia do roztworu spowoduje stopniowy wzrost porowatości matrycy cementowej oraz dyfuzji jonów wapnia z jej wnętrza do roztworu, był znacznie trudniejszy do zrealizowania. Wymagał bowiem dodatkowych badań składu roztworu, w tym zawartość jonów wapnia i chlorkowych. Ale pomimo tego, Autorka na podstawie uzyskanych wyników badań poprawnie je zinterpretowała i opisała zachodzące w zaczynach procesy i reakcje.

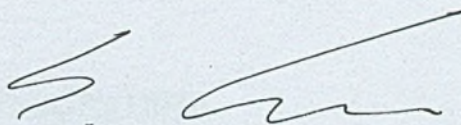
Do osiągnięć Doktorantki zaliczam udokumentowanie budowy kolejnych warstw zaczynów cementowych wykonanych z różnych cementów (od powierzchni w głąb zaczynu), wyjaśnienie przyczyn zachodzących zmian w składzie fazowym i mikrostrukturze poszczególnych warstw tych zaczynów.

Przeprowadzona przez Doktorantkę dyskusja wyników badań jest logiczna i poprawna co wskazuje na dużą wiedzę w zakresie chemii cementu i zjawisk korozyjnych zachodzących w zaczynie cementowym.

Szczególnie należy podkreślić dużą ilość wykonanych doświadczeń, a więc dbałość Doktorantki o rzetelność wyników badań. Na uwagę zasługuje również zastosowanie do badań porowatości zaczynów komputerowej analizy obrazów uzyskanych pod

mikroskopem z zastosowaniem elektronów wstecznie rozproszonych, dotąd nie stosowanej w Polsce do tego celu.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Barbary Słomka-Słupik spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw nr 65 poz. 595 ze zmianami obowiązującymi od 01.10.2011r., Dziennik Ustaw nr 84 poz. 455). W związku z powyższym wnoszę wniosek do Rady Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized first name and a surname, written in a cursive style.