



## Recenzja

**rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Barbary Słomki-Słupik**

**na temat: „Analiza oddziaływania czynników agresywnych na beton oczyszczalni ścieków”**

Rozprawa doktorska pani Barbary Słomki-Słupik porusza bardzo ważny i wciąż aktualny problem trwałości betonu w oczyszczalniach ścieków. Rozprawa dotyczy zagadnienia oczyszczalni ścieków w zakładach koksowniczych, a więc przypadku, w którym ścieki wykazują szczególnie dużą agresywność w stosunku do betonu. Zawierają one bowiem chlorek amonu, który jest znany ze swojego korozyjnego oddziaływania na beton, a szczególnie na żelbet. Jednak proces korozji betonu pod wpływem tego związku nie był systematycznie badany, a publikacje naukowe obejmują głównie inne sole amonowe i chlorkowe. Temat doktoratu jest więc bardzo ważny tak z teoretycznego jak i z praktycznego punktu widzenia.

Rozprawa rozpoczyna się wstępem, w którym obok omówienia znaczenia trwałości konstrukcji żelbetowych w oczyszczalniach ścieków i zagrożeń korozyjnych tego materiału, podano cel pracy doktorskiej. Jest nim badanie korozji zaczynu cementowego przez chlorek amonu, dyfuzji jonów chlorkowych w skorodowanym zaczynie oraz, z doświadczeń o mniejszym zakresie, znaczenie soli Friedla w procesie korozyjnym.

Praca składa się z dwóch części: w części pierwszej dokonano przeglądu literatury związanej z tematyką rozprawy, natomiast w drugiej podane są wyniki przeprowadzonych przez autorkę doświadczeń, ich omówienie i wynikające z nich wnioski.

Przegląd literatury omawia bardzo dużą liczbę prac, nawet sięgających lat siedemdziesiątych, przy czym najwięcej publikacji pochodzi z ostatniego dwudziestolecia. Rozpoczynają się one od charakterystyki ścieków w zakładach koksowniczych, przy czym są uzupełnione tablicą, w której zawarto analizy ścieków wykonane dla pani Słomki przez laboratoria w koksowniach. Można stwierdzić, że cytowane dane dobrze charakteryzują zasadnicze składniki ścieków i potwierdzają słuszność wyboru przez autorkę chlorku amonu jako modelowego roztworu do badań korozyjnych zaczynu cementowego.

Sporo miejsca w przeglądzie literatury poświęciła pani Słomka-Słupik omówieniu składu fazowego zaczynu cementowego i jego mikrostruktury. Trzeba podkreślić, że doktorantka bardzo dobrze opanowała ten trudny materiał, podając wiele ważnych i ciekawych szczegółów.

Zasadniczą część w przeglądzie literatury zajmują zagadnienia korozji zaczynu cementowego w solach amonowych oraz wpływ jonów chlorkowych na te procesy. Analizując podstawowe czynniki szybkiego postępu korozji zaczynu cementowego pod działaniem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , w oparciu o publikowane prace, doktorantka prawidłowo wysunęła na plan pierwszy powstawanie amoniaku i jego przechodzenie do fazy gazowej. Natomiast konsekwencją obecności jonów chlorkowych było powstawanie chlorku wapnia i odwapnienie podstawowej fazy w zaczynie – uwodnionego krzemianu wapnia. Spadek pH roztworu w porach zaczynu powoduje brak trwałości wszystkich faz tworzących zaczyn cementowy. Pani Słomka-Słupik

przeanalizowała także działanie korozyjne chlorków wprowadzanych do zaczyny jako roztwory soli innych kationów.

Przegląd literatury przez doktorantkę oraz wyciągnięte z tego przeglądu wnioski, zgromadzone w rozdziale 5, pozwalają na stwierdzenie, że wykazała ona bardzo dobre opanowanie trudnych zagadnień z chemii fizycznej oraz szeroko pojętej chemii cementu.

Jak to zawsze jest najważniejszą część rozprawy stanowią doświadczenia wykonane przez doktorantkę i ich analiza oraz wyciągnięte wnioski. Autorka do badań wybrała trzy cementy; dwa portlandzkie: jeden o małej zawartości glinianu trójwapniowego, a drugi o przeciętnej oraz jeden hutniczy. Zaczyny uzyskano zachowując stały stosunek  $w/c = 0,4$ .

Pani Słomka-Słupik zastosowała nietypowe warunki dojrzewania próbek: 2 tygodnie przechowywano je w formach w laboratorium (?), w temperaturze 20°C. Doktorantka nie podaje dokładnie jak przechowywano próbki i jak „utrzymywano ich górną powierzchnię w kontakcie z wodą wapienną”. Nie wiadomo także jak formy zabezpieczano folią. Następnie próbki wyjmowano z form i umieszczano w wodzie wapiennej na cały okres trzech miesięcy, w temperaturze 20°C. Po tym okresie próbki zanurzono w 37 % wodnym roztworze chlorku amonu. Próbki badano po 4, 19 i 25 dobach przechowywania w tym roztworze. Nie podano także wymiarów próbek ale można się domyślić z opisów w tekście, że były to prostopadłościany o wymiarach: 60x250x250 mm. Z próbek odkuwano kawałki do obserwacji mikrostruktury oraz ścierano, za pomocą obrotowej głowicy diamentowej, warstwy zaczynu o określonej grubości do badań rentgenowskich.

Recenzent przechodzi „do porządku dziennego” nad brakami w opisie warunków dojrzewania próbek, przyjmując jako warunek

najważniejszy, że były one jednakowe dla wszystkich zaczynów. Jednak recenzent nie może się zgodzić ze stanowiskiem doktorantki, opartej na pracy Lochera (rys. 6-2), że, cytując: „zaczyn można uznać za fazowo ustabilizowany” po trzech miesiącach dojrzewania. Wykres Lochera dotyczy cementu portlandzkiego natomiast nie ulega wątpliwości, że żużel nie zdążył w pełni przereagować, co zresztą znajduje potwierdzenie w wynikach badań autorki rozprawy.

Badania dały bardzo dużo ciekawego materiału. Ujmując je skrótowo doktorantka wykazała, że portlandyt znika już po 4 dobach i zastępuje go gips. Podobnie zachowuje się ettringit. Trwały jest kalcyt. Zjawisko to ma coraz dalszy zasięg, wraz z rosnącym czasem imersji. Przemiany te zachodzą szybciej w zaczynie z cementu zawierającego 10%  $C_3A$ , a jeszcze szybciej w próbkach z cementu hutniczego [tablice 7-5, 7-6 i 7-7]. W tych ostatnich zwraca uwagę większa trwałość soli Friedla.

Pani Słomka-Słupik zadała sobie bardzo dużo trudu aby przeprowadzić pomiary porowatości oryginalną i mało znaną metodą mikroskopową, zalecaną przez znany autorytet w chemii cementu panią Scrivener, profesora na Uniwersytecie w Lozannie. Niestety, jak to bywa z nowymi metodami, w zakresie których brak doświadczenia i wyników, do których możnaby odnieść własne pomiary, uzyskane w badaniach wyniki budzą one szereg wątpliwości. Na przykład ocena wyników pokazanych na rysunku 8-10 b) nasuwa pytanie: czy jest możliwy prawie dwukrotny spadek porowatości próbki B po 19 dobach w porównaniu z 4, na grubości 1,3 mm? Jest możliwe powstawanie amorficznych faz np. zasadowych chlorków wapnia, jednak czy równocześnie ustaje wmywanie składników z próbki przez roztwór agresywny? A jak się ma do tych wyników opis budowy próbki podany w tablicy 8-2, w którym mówi się o „zagęszczonym brzegu próbek”. Jest także pewien brak korelacji

pomiędzy logicznymi wynikami oznaczeń rentgenograficznych – wzrostem zmian korozyjnych w funkcji czasu procesu korozyjnego a uzyskanymi porowatościami pokazanymi na rysunku 8-10. Tylko wynik uzyskany dla cementu hutniczego wydaje się uzasadniony. Także bardzo mała porowatość głębszych warstw wszystkich zaczynów jest trudna do zaakceptowania. Odnosi się to także do bardzo małej porowatości próbek porównawczych. Teoretyczna zawartość porów wynosi, przy  $w/c = 0,4$  i całkowitej hydratacji zaczynu, około 10%, co jest związane z tak zwanym skurczem autogenicznym.

Część doświadczalna pracy obejmuje także niezwykle interesujące obserwacje mikrostruktury zaczynów. Doktorantka stwierdziła, obok faz wykrytych rentgenograficznie, występowanie kilku rodzajów faz krystalicznych, które musiały występować w ilości mniejszej od progowej zawartości wykrywalnej tą metodą. Był to przede wszystkim anhydryt, którego występowanie jest znane w przypadku korozji chlorkowej oraz zasadowy chlorek wapnia, typowy dla tego rodzaju korozji. Zostały także wykryte charakterystyczne płytki heksagonalne fazy AFm. Niezwykle ciekawe formy morfologiczne tworzyły kalcyt, wateryt i gips, co stanowi potwierdzenie krystalizacji tych faz znalezionych rentgenograficznie. Bardzo ciekawe są także wyniki mikroanaliz rentgenowskich fazy C-S-H, potwierdzające jej rosnące odwapnienie, w miarę zbliżania się do powierzchni próbek.

Część doświadczalną zamykają pomiary zawartości jonów chlorkowych w różnych warstwach poszczególnych próbek. Są to ważne wyniki stanowiące uzupełnienie przede wszystkim oznaczeń składu fazowego. Interesujące są największe stężenia po 25 dobach działania  $\text{NH}_4\text{Cl}$  w przypadku cementu hutniczego. Z kolei zaczyn z cementu bogatego w  $\text{C}_3\text{A}$  daje największą zawartość jonów  $\text{Cl}^-$  co

uszło uwadze doktorantki. Czy nie wiąże się to przypadkiem z szybkim powstawaniem dużej ilości soli Friedla ?

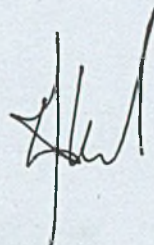
Rozprawę kończą wnioski sformułowane w oparciu o przeprowadzone doświadczenia. Są one prawidłowe i mają pełne uzasadnienie w uzyskanych wynikach doświadczalnych. Może doświadczenie recenzenta podpowiadałoby troszkę inną kolejność wniosków ze względu na ich znaczenie w procesie korozji, ale to już zupełnie inna sprawa.

Podsumowując zawartość rozprawy należy stwierdzić, co następuje:

- rozprawa opiera się na szerokim przeglądzie bardzo licznych prac badawczych,
- w wyniku analizy tych prac oraz własnego doświadczenia pani Słomka-Słupik opracowała prawidłowy program badawczy i zrealizowała go w pełni,
- badania wykazały, że wodny roztwór chlorku amonu jest bardzo silnie działającym czynnikiem korozyjnym,
- proces korozyjny zasadza się na odwapnieniu zaczynu cementowego, w wyniku obniżenia pH roztworu w jego porach,
- uzyskane przez doktorantkę wyniki doświadczeń stanowią bardzo wartościowy materiał poznawczy, który pozwala krytycznie ocenić dotychczas stosowany dobór cementów do budowy zbiorników na ścieki w zakładach koksowniczych.

Pewne uwagi krytyczne recenzenta oraz drobne nie wymienione w recenzji pomyłki, nie obniżają wysokiej wartości merytorycznej rozprawy. Były one nieuniknione w rozprawie o objętości większej od 190 stron.

W oparciu o te stwierdzenia recenzent z pełnym przekonaniem stwierdza, że rozprawa doktorska pani Barbary Słomki-Słupik spełnia wymagania odpowiedniej ustawy w stopniu bardzo dobrym. W związku z tym wnoszę do Rady Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie pani Słomki-Słupik do publicznej obrony przedłożonej przez Nią rozprawy.

A handwritten signature in black ink, consisting of several vertical and diagonal strokes, located in the lower right quadrant of the page.