



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych

Kraków, 15.05.2024

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Adriana Nowaka

„Struktura i właściwości glinokrzemianowych materiałów ceramicznych modyfikowanych kineskopową stłuczką szklaną”

opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej *Inżynieria Materiałowa* Politechniki

Częstochowskiej z dnia 20 marca 2024 roku (R-WiPiTM.BOD.511.2.2024)

1. Charakterystyka ogólna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Adriana Nowaka wykonana została pod kierunkiem prof. Józefa Iwaszko oraz dr inż. Małgorzaty Lubas, która pełniła funkcję promotora pomocniczego. Praca dotyczy możliwości zagospodarowania kineskopowej stłuczki szklanej (CRT) poprzez jej stapianie z dodatkiem występujących na terenie Polski surowców mineralnych do wytworzenia materiałów mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle ceramicznym lub szklarskim.

Tematyka recenzowanej pracy wpisuje się w istotny problem związany z zagospodarowaniem odpadowej stłuczki szklanej oraz immobilizacją zawartych w niej metali ciężkich. Obecnie przyjmuje się, że jedną najskuteczniejszych technik ich immobilizacji jest wityfikacja. Polega ona na stapianiu odpadu z tzw. dodatkami szkłotwórczymi lub specjalnie przygotowaną frytą szklaną. W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskuje się materiał szklisty, w którym substancje szkodliwe zostają wbudowane w strukturę szkła lub, w przypadku gdy nie ulegną stopieniu, zostają „kapsułowane” przez stopione szkło. Uzyskany wityfikat, przy prawidłowo przeprowadzonym procesie, charakteryzuje się bardzo wysoką odpornością na działanie czynników zewnętrznych pozwalając na bezpieczne związanie pierwiastków szkodliwych na bardzo długi okres czasu sięgający skali geologicznej. Proces stapiania odpadu z frytą szklaną lub składnikami szkłotwórczymi daje możliwość uzyskania dużej redukcji objętości odpadu przy znacznej jego ilości jaką można wprowadzić do finalnego produktu tzw. wysoki „waste loading”. Jest to metoda stosowane obecnie do zabezpieczania najbardziej niebezpiecznych odpadów np. radioaktywnych odpadów wysokoaktywnych. Pomimo swej skuteczności jest to proces wysokotemperaturowy, który może

dodatkowo generować tzw. odpady wtórne. Wymaga również odpowiedniego doboru składu szkieł bazowych (fryty) lub stosowanych surowców w celu zabezpieczenia konkretnego typu odpadu. Wiąże się to z koniecznością rozwiązania szeregu problemów technologicznych powodując, że proces witrifikacji jest kosztochłonny. W efekcie zwykło się go ograniczać do najbardziej niebezpiecznych typów odpadów. Jedną z metod ograniczenia kosztochłonności jest próba zagospodarowania powstałych witrifikatów poprzez wykorzystanie ich jako składnik produktu, który można później skomercjalizować. W efekcie powstałe witrifikaty wykorzystuje się jako podsypki, wypełnienia, szkliwa itp. Uzyskany materiał szklisty jest termodynamicznie metastabilny. Może on zatem ulegać procesowi dewitrifikacji pod wpływem czynników środowiskowych. W efekcie czego dochodzi do jego częściowej krystalizacji w kierunku uzyskania bardziej stabilnych termodynamicznie faz krystalicznych. Przyjmuje się obecnie, że najwyższy stopień zabezpieczenia odpadu można uzyskać w wyniku kierowanej dewitrifikacji prowadzącej do wytworzenia materiałów szkło-krystalicznych. Rozwiązania tego typu są nowym kierunkiem rozwoju i badań nad immobilizacją odpadów. Dodatkowo tzw. kompozyty szkło-ceramiczne cechują się odmiennymi właściwościami fizycznymi od „czystej” fazy szklistej. Oba te wątki są przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej i wpisują się we współczesne trendy badań nad materiałami proekologicznymi.

Rozprawa doktorska obejmuje 176 stron, na które składają się Podziękowania, Streszczenie, Wprowadzenie, Przegląd literaturowy, Badania własne, Analiza i podsumowanie wyników badań, Stwierdzenia i wnioski, Bibliografia oraz Spis tabel i rysunków. Przegląd literaturowy składa się z 5 podrozdziałów. Część tą Autor rozpoczyna od wprowadzenia czytelnika w zagadnienia związane z podstawami budowy szkieł krzemianowych, problematyką ich krystalizacji oraz otrzymywania materiałów szkło-krystalicznych. W kolejnym rozdziale dokonuje przeglądu typowych faz krystalicznych obserwowanych w wyniku dewitrifikacji szkieł krzemianowych i glinokrzemianowych. Dalsze rozdziały poświęcone są charakterystyce surowców mineralnych stosowanych w przemyśle ceramicznym oraz problemowi recyklingu i utylizacji kineskopowej stłuczki szklanej. Część literaturową pracy kończy rozdział stanowiący uzasadnienie wyboru tematyki pracy w świetle przeprowadzonego wcześniej przeglądu literaturowego. Główną część pracy stanowią badania własne Doktoranta, którą otwiera przedstawienie tezy i celu pracy. W następnym rozdziale zawarta została metodyka i zakres prowadzonych badań. Uzyskane wyniki badań zebrane zostały w rozdziale numerowanym jako 2.3 pt. „Wyniki badań”, który jest jednocześnie najobszerniejszym rozdziałem całej pracy. Podzielony jest on na podrozdziały na które składają się charakterystyka stosowanych surowców mineralnych i kineskopowej stłuczki szklanej, opis przeprowadzonych badań strukturalnych oraz właściwości termicznych szkieł, badania nad procesem kierowanej ich krystalizacji na który składają się badania strukturalne, mikrostrukturalne oraz twardości. Całościowe podsumowania i analiza uzyskanych wyników stanowią przedmiot kolejnego osobnego rozdziału.

W ostatnim rozdziale Autor zamieścił stwierdzenia i wnioski końcowe. Pracę zamykają: bibliografia licząca 216 pozycji, spośród której doktorant jest współautorem 5 prac, z czego 3 posiadają współczynnik wpływu IF, spis 30 tabel oraz 91 rysunków. Można zatem stwierdzić, że układ pracy jest klasyczny a ze względu na objętość należy ona do obszernych.

2. Ocena merytoryczna pracy

Część literaturową pracy rozpoczyna rozdział zatytułowany Wprowadzenie, w którym Autor w zwięzły sposób przedstawia problematykę prowadzonych badań oraz motywację do ich podjęcia. Wskazuje na potrzebę utylizacji szkła kineskopowego oraz możliwość jego zastosowania w produkcji szkielec oraz tworzyw szkło-ceramicznych. Jednocześnie we Wprowadzeniu zdefiniowane zostają dwa główne cele badawcze tj. „ocena możliwości wykorzystania w produkcji szkielec i tworzyw szklano-krystalicznych kineskopowej stłuczki szklanej jako dodatku do zestawów szklarskich” oraz „wytworzenie materiałów w pełni bezpiecznych, a jednocześnie stanowiących tańszą i ekologiczną alternatywę w stosunku do materiałów produkowanych z tradycyjnych surowców naturalnych”.

Właściwy przegląd literaturowy stanowi rozdział 1 zatytułowany „Przegląd literaturowy”, który składa się z 5 podrozdziałów. Część tą rozpoczyna podrozdział 1.1, w którym Autor dokonuje ogólnej charakterystyki szkielec tlenkowych, głównie skupiając się na szklec krzemianowych. Rozpoczyna go krótki rys historyczny by później płynnie przejść do podstawowych i najbardziej znanych definicji stanu szklec oraz podstawowych właściwości termodynamicznych tych materiałów. W dalszej części Autor przedstawia wybrane modele i koncepcje budowy szkielec tlenkowych oraz podstawowe tzw. jednostki strukturalne. W kolejnej części skupia się już na szklec glinokrzemianowych, które są przedmiotem prowadzonych badań. Następnie przedstawia problematykę związaną z krystalizacją szkielec. Dokonuje tu jej podziału na etap nukleacji oraz późniejszego wzrostu zarodków. Istotnym elementem tej części pracy jest zwrócenie uwagi na problem kinetyki krystalizacji jak również wpływu składu chemicznego na nią. Stanowi to logiczne wprowadzenie do części przeglądu poświęconego otrzymywaniu oraz charakterystyce materiałów szklano-krystalicznych tzw. dewitryfikatów jak również występujących w nich najczęściej faz krystalicznych, które szczegółowo opisane są w kolejnym podrozdziale 1.2. Podrozdział ten stanowi zebranie informacji odnośnie budowy, podziału, systematyki oraz przykładów różnego rodzaju bardzo licznej grupy glinokrzemianów. Z spośród glinokrzemianów najwięcej miejsca poświęca obserwowanym w dewitryfikatach piroksenach i plagioklazach, które przybliży czytelnikowi w dalszej części podrozdziału. W kolejnym podrozdziale Doktorant dokonuje szczegółowej charakterystyki surowców mineralnych stosowanych w przemyśle ceramicznym. Przeprowadza ich klasyfikację z podziałem na pochodzenie, przedstawia uogólniony skład chemiczny oraz fazowy. W dalszej kolejności przybliży surowce mineralne stosowane w przemyśle ceramicznym występujące na terenie

Polski. W tym przypadku skupia się na bazaltach, diabazach, melafirach i amfibolitach, które charakteryzuje, przedstawia ich skład fazowy, źródło pochodzenia, zasoby oraz występowanie na terenach Polski. Kolejny podrozdział 1.4 porusza już problematykę kineskopowej stłuczki szklanej. W tym przypadku Autor zwraca uwagę na istotny problem z nią związany, który stanowi obecność metali ciężkich. Poprzez nieodpowiednie składowanie lub utylizację mogą one przedostawać się do środowiska naturalnego prowadząc do zanieczyszczenia gleby oraz wód gruntowych. W tym punkcie dokonuje przeglądu proponowanych metod wykorzystania stłuczki kineskopowej jako surowca w przemyśle ceramicznym. Przegląd literaturowy pracy zamyka uzasadnienie podjęcia tematyki badań w świetle przedstawionych i zebranych danych literaturowych. Autor dokonuje tu również uzasadnienia głównych celów pracy, które wcześniej zasygnalizował we Wprowadzeniu.

Podsumowując część literaturową muszę stwierdzić, że bardzo dobrze wprowadza ona czytelnika w zagadnienie poruszane w dalszej części pracy. Stanowi również dobrze przemyślany ciąg logiczny poczynając od podstawowych definicji szkła jako materiału na charakterystyce stosowanych surowców kończąc. Objętość tej części jest również dobrze wyważona przy zachowaniu odpowiednich proporcji pomiędzy ogólnością a szczegółowością prezentowanych tematów.

Najobszerniejszą, a zarazem najistotniejszą częścią pracy stanowi rozdział 2 zatytułowany „Badania własne”, który podzielony został na trzy główne części. W części pierwszej Autor charakteryzuje i jednoznacznie przedstawia tezy, cel naukowy i użyteczny pracy. W następnej kolejności (część 2) przybliży metodykę, zakres prowadzonych badań oraz stosowane metody badawcze tj. spektroskopowa analiza składu chemicznego (XRF), mikroskopia wysokotemperaturowa, analiza termiczna (DSC/TG), badania dylatometryczne, badania mikroskopowe z zastosowaniem mikroskopu optycznego i elektronowego z analizą EDS, analiza rentgenograficzna XRD, spektroskopia w środkowej podczerwieni FT-IR oraz badania twardości. Główną część tego rozdziału stanowi część 3, która przedstawia szczegółowe wyniki badań własnych doktoranta. Część badawczą Doktorant rozpoczął od charakterystyki używanych w pracy surowców mineralnych. W pierwszej kolejności przeprowadził analizę składu chemicznego bazaltów z kopalni Wilków i Zalas, melafirów z kopalni Czarny Bór oraz amfiboli z kopalni Piława Górna. Analizę tą prowadził z wykorzystaniem metody XRF zestawiając uzyskane wyniki badań w formie składu tlenkowego. Uzyskane wyniki badań średniego składu chemicznego Autor porównuje z obserwacjami przetamów próbek w mikroskopie SEM z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (EDS). Pozwoliło mu to na wytypowanie prawdopodobnych fazy krystalicznych występujących w analizowanych surowcach. Wstępna analiza składu fazowego została następnie potwierdzona przez badania XRD. Podsumowaniem charakterystyki używanych surowców mineralnych są obserwacje zmian kształtu próbki w mikroskopie wysokotemperaturowym. Na ich podstawie Autor wyznacza temperatury charakterystyczne tj. spiekania, mięknięcia, półkuli, płynięcia. Dane te są niezwykle użyteczne do późniejszego

projektowania prowadzenie procedury wytopu szkieł. Podobną charakterystykę jak dla surowców mineralnych Doktorant prowadzi dla kineskopowej stłuczki szklanej. W tym przypadku analizę składu fazowego (XRD), ze względu na amorficzny charakter materiału, uzupełnia o badania spektroskopii FT-IR. W następnej kolejności Doktorant prowadzi wytop 16 różnych zestawów surowcowych. Z czego 4 zestawy bazowe (bazalt, diabaz, melafir, amfibolit) nie zawierają stłuczki szklanej oraz 12 zestawów zawierających 10, 30 i 50 % masowych sproszkowanej stłuczki kineskopowej. Uzyskany materiał poddawany jest w pierwszej kolejności podobnej charakterystyce jak surowce wyjściowe. Na podkreślenie zasługuje szczegółowa i dogłębna analiza składu chemicznego otrzymanych materiałów, której wyniki zaprezentowane na diagramie Lebiedieva sugerują kierunek krystalizacji otrzymanych szkieł. Amorficzny charakter próbek potwierdzony został w toku analizy XRD. Dla wszystkich wytopionych zestawów surowcowych uzyskano materiał amorficzny nie wykazujący śladów krystalizacji z pojedynczym tzw. amorficznym halo. Nie wykazuje on również efektów odmieszania stopu. Wyniki te zostały dodatkowo potwierdzone obserwacjami w mikroskopie SEM. W dalszej kolejności Autor otrzymany materiał poddał badaniom spektroskopowym w zakresie środkowej podczerwieni (FT-IR). Widma te charakteryzują się szerokimi pasmami charakterystycznymi dla materiałów amorficznych, co pośrednio potwierdza wyniki analizy XRD. Właściwości termiczne szkieł Doktorant określił stosując analizę DSC oraz badania dylatometryczne. Pozwoliło mu to na określenie temperatur transformacji (T_g), dylatometrycznego mięknięcia (T_d) oraz w wybranych przypadkach określenie temperatury krystalizacji. Na tej podstawie wyciągnął słuszny wniosek, że wprowadzanie stłuczki szklanej obniża temperatury charakterystyczne, co jest wynikiem wprowadzania przez nią alkaliów do zestawu. W dalszej kolejności powinno to wypłynąć na obniżenie lepkości masy szklanej i łatwiejsze topienie zestawu. Uzyskane wyniki analizy termicznej posłużyły do oszacowania zależności współczynnika lepkości od temperatury. Zależność ta ma szczególne znaczenie przy projektowaniu procesu prowadzenia późniejszego wytopu szkieł. Wskazują również, że otrzymane szkła mogą być przydatne w produkcji włóknistych materiałów izolacyjnych. Jednocześnie stłuczka obniża temperaturę prowadzenia procesu, co powinno korzystnie wpłynąć na zmniejszenie kosztów produkcji. Kolejnym etapem prowadzonych badań były prace nad kierowaną krystalizacją otrzymanych szkieł, które powinny doprowadzić do uzyskania materiałów szkło-kryształicznych o potencjalnie innych właściwościach w porównaniu do szkieł wyjściowych. Na podstawie przeprowadzonych badań mikrostruktury szkieł po dewitryfikacji Autor stwierdza, że dodatek stłuczki kineskopowej wpłynął na zwiększenie zdolności do krystalizacji wszystkich badanych szkieł, przy czym największą zdolnością charakteryzowały się szkła bazaltowe i amfibolitowe. Interesującym stwierdzeniem jest, że w przypadku wprowadzania większych ilości stłuczki szklanej możliwe jest przeprowadzenie procesu krystalizacji bez konieczności stosowania dodatków tzw. nukleatorów. Obserwacje SEM wraz z analizą EDS pozwoliły Doktorantowi na wytypowanie

potencjalnych faz krystalicznych. Ich krystalizacja znalazła potwierdzenie, w przeprowadzonych w dalszej części, badaniach XRD dewitrykatów oraz później pośrednio badaniach FT-IR. Ciekawymi wnioskami płynącymi z badań nad krystalizacją jest obserwacja zmian składu fazowego oraz stopnia przekrystalizowania szkła w zależności od temperatury krystalizacji. Daje to podstawy do świadomego i kontrolowanego uzyskania finalnego produktu o określonych właściwościach strukturalnych. Badania własne Doktoranta zamykają badania twardości szkieł i dewitrykatów. Badania te pozwoliły na zaobserwowanie korelacji pomiędzy lepkością a twardością uzyskanych materiałów oraz temperaturą krystalizacji, co związane jest ze stopniem ich przekrystalizowania.

Analizę i podsumowanie wyników badań stanowi rozdział 3 oraz wnioski końcowe zawarte w rozdziale 4 niniejszej rozprawy. W świetle przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek kineskopowej stłuczki szklanej może korzystnie wpłynąć na koszty prowadzenia procesu topienia szkieł przez obniżenie temperatury transformacji. Obniżenie lepkości przy jednoczesnym zachowaniu niskiej zdolności do krystalizacji daje możliwość jego zastosowania jako surowca w produkcji włóknistych materiałów izolacyjnych. Z kolei wprowadzenie dużych ilości tejże stłuczki ułatwia wytwarzanie materiałów szkło-krystalicznych bez konieczności stosowania nukleatorów. W toku przeprowadzonych badań można jednoznacznie stwierdzić, że przedstawiona teza pracy została wykazana, a cele w pełni zrealizowane.

Praca napisana została poprawnym i przystępnym dla czytelnika językiem. Na uwagę zasługuje niewielka liczba drobnych potknięć stylistycznych, czy interpunkcyjnych. Jednocześnie na podkreślenie zasługuje bardzo dobrze przemyślana kolejność i rodzaj prezentowanych wyników. Poczynając od szczegółowej analizy używanych surowców przez badania szkieł, a później ich dewitrykatów, co wskazuje na bardzo dobrze i sumiennie zaplanowane badania, a później zrealizowane. Części literaturowa i eksperymentalna są spójne i stanowią całość przy zachowaniu odpowiednich proporcji jednej do drugiej. Sprawia to, że całość pracy właściwie ze sobą współgra i zachęca czytelnika do lektury.

Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że Pan mgr inż. Adrian Nowak posiada już całkiem spory dorobek publikacyjny. Jest współautorem 5 publikacji, których tematyka jest bezpośrednio związana z recenzowaną pracą. Trzy z nich ukazały się w uznanych czasopismach naukowych posiadających współczynnik wpływu IF. Na szczególne podkreślenie zasługuje praca, która ukazała się w renomowanym czasopiśmie Journal of Cleaner Production (IF=11.1). Potwierdza to dodatkowo oryginalność proponowanego przez Autora podejścia oraz stosowanej interpretacji wyników. Jest to też swego rodzaju ułatwienie dla recenzenta, ponieważ przynajmniej część z uzyskanych rezultatów został już wcześniej oceniona przez niezależnych ekspertów w danej dyscyplinie.

3. Uwagi/komentarze dotyczące recenzowanej pracy

Po analizie treści rozprawy nasuwają mi się natomiast następujące uwagi/komentarze:

1. Trudno mi zgodzić się z drugim wnioskiem pod Tabelą 19 (str. 83) prezentującą skład chemiczny szkielek: „Wyniki te dowodzą ponadto, że w trakcie witrifikacji następuje zamknięcie jonów metali ciężkich pochodzących z kineskopowej stłuczki szklanej w strukturze szkła, co stanowi skuteczną formę utylizacji tego odpadu.” Sama obecność np. BaO w badanej próbce nie gwarantuje jego skutecznego związania, a nawet więcej nie gwarantuje tego również jego obecność w szkielek. W zależności od składu szkła mogą one ulegać rozpuszczaniu w wodach gruntowych, co może prowadzić do wymywania zamkniętych w nich składników. Oczywiście na podstawie dostępnych danych literaturowych i innych badań nad szkielekami o podobnym składzie można domniemywać, że będą one skutecznie wiązać metale ciężkie. Nie mniej tej informacji mi w tym miejscu zabrakło.
2. Badania nad zdolnością do immobilizacji metali ciężkich nie były przedmiotem niniejszej pracy. Natomiast mogą być konieczne przed ewentualnym wykorzystaniem proponowanych materiałów. Poprosiłbym zatem Doktoranta o zaproponowanie planu badań, które pozwoliłyby na stwierdzenie, że znajdujące się metale ciężkie zostały skutecznie związane w finalnym produkcie.
3. Widma FT-IR szkielek, jeśli nie występuje ich hydratacja, nie zmieniają się powyżej ok. 1500 cm^{-1} , co zresztą obserwowane jest na odpowiednich rysunkach w pracy. Dlatego też zwykle prezentuje się je w zakresie ok $400 - 1500\text{ cm}^{-1}$. Daje to możliwość zaobserwowania nawet subtelnych zmian zachodzących w tym przedziale. Jest to ważne w analizie zmian budowy więźby szkielek. W celu potwierdzenia wniosku ze stron 92 i 93: „Nie zaobserwowano bowiem wyraźnych przesunięć pasm absorpcji oraz powstawania nowych pasm związanych z depolimeryzacją sieci szkła” proponowałbym zestawienie widm FT-IR w w/w zakresie.
4. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) jest jedną z podstawowych metod wyznaczania temperatury transformacji oraz krystalizacji szkielek. W przypadku szkielek na Rys. 47 i 48 nie zaobserwowano takich efektów. Rodzi się zatem pytanie, co może być tego przyczyną?
5. W przyszłości proponowałbym uwzględnić również badania w mikroskopie wysokotemperaturowym szkielek. Uzyskane w ten sposób temperatury charakterystyczne szkielek dają możliwość ich porównania z wartościami wynikającymi z oszacowanej zależności lepkości od temperatury.

Wymienione przeze mnie uwagi w absolutnie żaden sposób nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy.

4. Wniosek końcowy

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne podejście do opisu problemu zagospodarowania odpadowej stłuczki kineskopowej. Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktoranta w zakresie inżynierii materiałowej. Szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów i bardzo klarowny sposób interpretacji uzyskanych wyników badań stawia recenzenta w kłopotliwej sytuacji, gdyż niejednokrotnie trudno z nimi polemizować. Natomiast wymienione przez mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy mgr inż. Adriana Nowaka.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Adriana Nowaka pod tytułem „Struktura i właściwości glinokrzemianowych materiałów ceramicznych modyfikowanych kineskopową stłuczką szklaną” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U z 2020 roku poz. 85, z późn.zm.), i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej o dopuszczenie mgr inż. Adriana Nowaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr. hab. inż. Paweł Stoch, prof. AGH

