



Politechnika Łódzka

Instytut Inżynierii Materiałowej



Imię i nazwisko recenzenta:

Prof. dr hab. inż. Łukasz Kaczmarek

Dane adresowe:

Politechnika Łódzka

Wydział Mechaniczny

Instytut inżynierii Materiałowej

Łódź, 14 września 2025 r.

(data i miejsce)

Recenzja pracy doktorskiej

Mgr inż. Kingi Setlak

(imię i nazwisko ~~doktoranta~~ / doktorantki)

pod tytułem: „Synteza spoiw geopolimerowych na bazie odpadów przemysłowych”

przygotowanej pod kierunkiem:

dr hab. inż. Michała Łacha prof. PK

(imię i nazwisko promotora)

1. Podstawa opracowania

Ocena została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej uchwałą z dnia 9 lipca 2025 r. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.



2. Charakterystyka i opis rozprawy

Na przestrzeni ostatniego dziesięciolecia obserwuje się dynamiczny rozwój infrastruktury transportowej (drogi, mosty, wiadukty, falochrony, a także infrastruktura krytyczna jak: gazoporty), budownictwa mieszkaniowego czy inwestycji w obszar energii odnawialnej, która nierzadko konsumuje znaczne ilości materiałów konstrukcyjnych, w tym jego głównego składnika betonu. Jednakże zgodnie z raportem „*Cement Industry Net Zero Progress Report 2024/25, The essential role of concrete and the need to decarbonise*” oraz zgodnie z „*Annual CO₂ emissions from cement, 2023, Annual emissions of carbon dioxide (CO₂) from cement, measured in tonnes*” produkcja cementu w Polsce generuje 6,75 milionów ton CO₂. Zgodnie z wytycznymi, do roku 2030 w UE musi nastąpić co najmniej 20% obniżenie emisji CO₂ w produkcji cementu w porównaniu do roku 2020.

Fakt ten nastrocza wiele problemów szczególnie w kontekście np. zastosowania substytutów generujących niższe emisje CO₂ do atmosfery przy jednoczesnym utrzymaniu zadanych, szeroko rozumianych finalnych właściwości.

Szansą wydaje się jest obecnie rozwijanie geopolimerów. Natomiast nadal ustępują właściwościami fizykochemicznymi obecnie produkowanym cementom, a ich właściwości silnie uzależnione są od składu wykorzystywanych substratów, które silnie różnią się w zależności od ich obszaru pozyskiwania.

Przykładem szeroko prowadzonych badań w obszarze geopolimerów są m.in. prace:

1. Zespołu profesora Petra Loudy z Uniwersytetu w Libercu, Czech.
2. Zespołu profesora Kriven'a z University of Illinois Urbana-Champaign, Center for Geopolymer Research and Applications USA.
3. Zespołu profesora Ippei Maruyama z Concrete Engineering Laboratory, Department of Environmental Engineering and Architecture, Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Japan.

Zespołu profesora Jannie van Deventer z Department of Infrastructure Engineering, Geopolymer and mineral processing The University of Melbourne, Australia.

Fakt podejmowania niniejszej kwestii przez wiele ośrodków na świecie wyraźnie wskazuje na problem globalny, a nie lokalny, który wymaga przebadania wielu potencjalnych składników, w tym także mogący wydawać się egzotyczny, pył wulkaniczny.

Analiza stanu literatury została opisana bardzo szczegółowo z uwzględnieniem szerokiej palety możliwych do wykorzystania materiałów, ich właściwości fizykochemicznych oraz dostępności. Szeroko opisane zostały również struktury krystalograficzne faz wchodzących w skład geopolimerów oraz



wpływ ich udziału na kluczowe właściwości. Natomiast można się doszukać pewnych aspektów, które wymagają uszczegółowienia lub omówienia:

1. Strona 11. Proszę krótko omówić cyt. „niskie technologie” oraz „wysokie technologie”
2. Strona 13. Proszę doprecyzować stwierdzenie, że cyt. „Geopolimery składają się z długich łańcuchów”.
3. Strona 18. Proszę doprecyzować stwierdzenie, że cyt. „Geopolimery są najczęściej otrzymywane z materiałów bogatych w reaktywną krzemionkę (SiO_2)” czym charakteryzuje się zatem taka krzemionka z punktu widzenia fizykochemii?
4. Bardzo jasno zostały omówione lokalizacje kopalni węgla w Polsce. Natomiast węgiel jest również importowany z innych kontynentów i często jest bardzo niskiej wartości opałowej. Taki węgiel zawiera często również inne pierwiastki w tym sporo siarki. Proszę omówić jak tego typu popioły, których skład chemiczny może się zmieniać w zależności od wydobycia węgla, wpływa na strukturę, a w konsekwencji właściwości geopolimerów.
5. Strona 39 wykres 17. Czy rzeczywiście tak „ostro” wygląda przebieg wytrzymałości na ściskanie w zależności od dni dojrzewania dla geopolimerów z aktywatorem NaOH w temperaturze standardowej?

W pracy, za niezwykle cenne uważam zamieszczenie syntetycznego, krytycznego podsumowania stanu wiedzy. Doktorantka wyraźnie wskazała istniejące problemy w branży budowlanej szczególnie z punktu widzenia rosnących kosztów, a także dominującej emisji CO_2 do atmosfery. Z drugiej strony wykazała relatywnie dużą, krajową produkcję odpadów w postaci popiołów, żużlu, ale również odpadów poprodukcyjnych, które wymagają przemysłowego wykorzystania.

Na podstawie powyższego uważam, że rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa, zatem spełnia w niniejszej części warunki ustawowe.

Pomijając informacje o technicznym układzie recenzowanej pracy (doktorat ma charakter publiczny z pełnym dostępem do pracy i recenzji) przejdę do jej oceny merytorycznej.

Teza recenzowanej pracy dotyczy:

Cyt. „Odpowiednio dobrane i skomponowane receptury niskoreaktywnych surowców odpadowych, takich jak chalcedonit, amfibolit, diatomit oraz popioły lotne z węgla brunatnego, po procesie alkalicznej aktywacji, umożliwiają otrzymanie spoiw geopolimerowych o właściwościach użytkowych porównywalnych ze spoiwami na bazie krzemionkowych popiołów lotnych.



Surowce te pomimo ograniczonej reaktywności, mogą być z powodzeniem wykorzystane jako pełnowartościowe składniki receptur geopolimerowych, pod warunkiem precyzyjnego doboru ich składu i warunków alkalicznej aktywacji".

Dodatkowo Doktorantka zdefiniowała:

Cel naukowy pracy dotyczący określenia możliwości wykorzystania surowców o niskiej reaktywności tj. chalcedonit, amfibolit, diatomit oraz popioły lotne pochodzące ze spalania węgla brunatnego w syntezie spoiw geopolimerowych.

Oraz **cel utylitarny dotyczący** „...zastosowania lokalnie dostępnych surowców odpadowych, wcześniej uznawanych za nieprzydatne do procesu geopolimeryzacji, w celu opracowania funkcjonalnych spoiw mineralnych, przyczyniając się tym samym do:

- *zmniejszenia ilości odpadów trafiających na składowiska poprzez ponowne wykorzystanie ich w postaci składników spoiw geopolimerowych,*
- *włączenia do obiegu materiałowego surowców o niskiej reaktywności,*
- *zastąpienia tradycyjnie wykorzystywanych, ale coraz trudniej dostępnych do pozyskania surowców aktywnych tj. popioły lotne klasy F czy żużle wielkopieczowe w procesie geopolimeryzacji,*
- *opracowania koncepcji narzędzia prognostyczno-projektowego, umożliwiającego przewidywanie wytrzymałości spoiw geopolimerowych, w zależności od ich składu materiałowego, co może stanowić cenne wsparcie w optymalizacji mieszanek spoiw zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej"*

W ramach przeprowadzonych badań, z punktu widzenia wytrzymałości na ściskanie, Doktorantka dobrała stosunki molowe kompozycji materiałowych zawierających: amfibolit, chalcedonit, popioły lotne z elektrowni w Bełchatowie i metakaolin. Wykazała, że problem optymalizacji składów fazowych geopolimerów nadal jest bardzo aktualny i istnieje silna potrzeba ciągłego jego optymalizowania w celu wytwarzania materiałów o dedykowanych właściwościach – do konkretnych zastosowań. Kluczowe jest w tym przypadku kontrolowanie procesu polikondensacji dzięki odpowiedniemu doborowi składników, a to w ostateczności warunkuje uzyskanie zadanej struktury i w konsekwencji otrzymanie zadanego zbioru cech fizykochemicznych np.: odporności na kwasy i zasady, nasiąkliwość, porowatość, wytrzymałość mechaniczna, odporność termiczna itd. Proces jest niezwykle trudny ze względu na częstą konieczność uzyskania zbioru cech, które są skrajne lub wzajemnie wykluczające.

Uważam, że na bazie stworzonych układów mieszanek można pokusić się o budowę narzędzia np. bazującego na sieciach neuronowych umożliwiającego korelowanie, w dwie strony, zarówno wybranych właściwości fizykochemicznych materiału na bazie jego składu oraz doboru składu pod



kątem z góry zadanych parametrów wytrzymałościowych. Jest to bardzo ważne zagadnienie, o którym również wspomina Doktorantka.

Dodatkowo Doktorantka wykazała, że:

Spoiwo zawierające: 25% chalcedonitu, 25% diatomitu, 25% metakaolinu oraz 25% popiołu lotnego z elektrowni Bełchatów charakteryzuje się jednocześnie najniższą nasiąkliwością, najwyższą wytrzymałością mechaniczną po 28 dniach kondycjonowania oraz odpornością na środowisko zasadowe. Ponadto wykazuje także odporność na działanie kwasu solnego oraz wykazuje najwyższy stopień do immobilizacji metali ciężkich i związków organicznych.

Przedłożone do oceny wyniki prowadzonych prac posiadają użyteczny charakter, o czym świadczy:

(a) zidentyfikowany przez Doktorantkę aktualny problem w rozwoju technologii wytwarzania materiałów geopolimerowych o obniżonym oddziaływaniu na środowisko naturalne dzięki m.in. zastosowaniu przemysłowych odpadów oraz

(b) przeprowadzenie badań szeregu kompozycji materiałowych prowadzących do określenia pola parametrów technologicznych determinujących finalne struktury fazowe, a w konsekwencji właściwości fizykochemicznych zmienne w czasie.

Zatem recenzowana praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Niezależnie od powyższego następujące kwestie wymagają dodatkowego omówienia przez Doktorantkę:

1. Strona 52. Czy rzeczywiście metodą FTIR można badać skład fazowy materiałów?
2. Strona 99 tab. 35, strona 134 tab. 38. W jaki sposób dokonano pomiaru wielkości porów z dokładnością pięciu miejsc po przecinku w skali nm? Uwaga dotyczy się również dokładności badań pozostałych wielkości fizycznych zawartych w niniejszych tabelach.
3. Strona 138 rys. 74. Jakie mechanizmy/zjawiska odpowiadają za obniżenie właściwości wytrzymałości na zginanie wybranych spoiw geopolimerowych (ChDAM, DAMPB i ChAMPB) w po 28 dniach?
4. Strona 170 rys. 106. Jakie mechanizmy/zjawiska odpowiadają za podwyższenie właściwości wytrzymałości na ściskanie wybranych spoiw geopolimerowych po oddziaływaniu mgły solnej (ChPB, APB i ChDAM) w po 90 dniach?
5. W jaki sposób metodą FTIR czy XRD można stwierdzić, że dany materiał jest w postaci żelu?



6. Na stronie 195 rys. 126 nie do końca czytelnie zobrazowano korelację stosunków molowych z wynikami wytrzymałości na ściskanie. Czy rzeczywiście tak jest - rys. (a), że dla $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ równego 1,11, maksymalna wytrzymałość osiągana jest w 56 dniu i następnie spada, aby osiągnąć swoje minimum? Proszę w tym kontekście również ustosunkować się do pozostałych wykresów na tym rysunku.

3. Wniosek końcowy.

Podsumowując, uważam, że recenzowana praca wpisuje się w światowy nurt badawczy dotyczący opracowania nowoczesnych materiałów geopolimerowych o dedykowanych właściwościach fizykochemicznych stanowiących substytut betonów na bazie cementu portlandzkiego.

Niepodważalną wartością merytoryczną przeprowadzonych badań jest:

- (a) stworzenie pola składów mieszanek fazowych wykazujących zadane właściwości mechaniczne i chemiczne,
- (b) dobór składu aktywatorów, a także finalnych składów fazowych mieszanek prowadzący do osiągnięcia wydajnego procesu polikondensacji o wysokim stopniu konwersji substratów.
- (c) pełna charakteryzacja właściwości wytworzonych mieszanek geopolimerów wraz z określeniem wpływu środowiska i czasu jego oddziaływania.
- (d) stworzenie podstaw merytorycznych narzędzia eksperckiego w przyszłości np. wykorzystującego sztuczną inteligencję do projektowania materiałów o zadanych właściwościach dla dedykowanych zastosowań.

Ponadto Doktorantka wykazała się samodzielnością w planowaniu i prowadzeniu eksperymentów badawczych stosując przy tym stosowne metody i techniki badawcze. **Cel i teza pracy został osiągnięty.** Uzyskane wyniki stanowią przyczynek do dalszych badań i analiz, w tym badań z wykorzystaniem innych dodatków, w tym wpływu składu chemicznego stosowanych substratów.

stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Prof. dr hab. inż. Łukasz Kaczmarek