

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Woźniak
„Symulacja wpływu czynników wietrzeniowych na charakterystykę
popiołów powęglowych na składowiskach czasowych”**

1. Podstawa opracowania.

Podstawę opracowania stanowi uchwała Rady Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska z dnia 11 kwietnia 2012 oraz pismo dziekana Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, dr hab. inż. Jerzego Z. Piotrowskiego, prof. PŚk, z dnia 30 kwietnia 2012.

2. Przedmiot oceny.

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska opracowana przez mgr Magdalенę Woźniak, zatrudnioną w Katedrze Inżynierii Środowiska Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Maria Żygadło, prof. PŚk. Praca liczy 233 strony, z czego 83 strony stanowią załączniki. Zasadnicza część pracy zawiera 50 rysunków, 14 fotografii i 24 tablice. Spis wykorzystanej literatury zawiera 147 artykułów i monografii, 6 odwołań do stron internetowych, 10 norm krajowych oraz 3 rozporządzenia Ministra Środowiska.

3. Ocena doboru tematu, tytułu, układu pracy, terminologii i sposobu wykorzystania źródeł.

W pracy podjęto próbę określenia rodzaju i intensywności przemian, jakim podlegają powęglowe popioły lotne w trakcie magazynowania w otwartych kwaterach. Tematyka pracy mocno wpisuje się w dział inżynierii środowiska, określany jako gospodarowanie odpadami, a obejmujący zapobieganie powstawaniu odpadów, ograniczanie ich ilości, ograniczanie negatywnych oddziaływań odpadów na środowisko, utylizację odpadów oraz, w razie potrzeby, ich unieszkodliwianie. Popioły powęglowe, a zwłaszcza popioły lotne gromadzone w elektrofiltrach, stanowią odpad znajdujący

szerokie zastosowanie w przemyśle i jako taki są przedmiotem szczególnego zainteresowania ze strony badaczy. Ponieważ istnieje wiele przesłanek wskazujących, że popioły składowane w kwaterach otwartych podlegają procesom wietrzeniowym, a istniejące publikacje na ten temat zawierają dane rozproszone i niekiedy wzajemnie sprzeczne, wybór tematyki pracy należy uznać za trafny i wysoce aktualny.

Odnosząc się do tytułu pracy, określenie „symulacja wpływu czynników wietrzeniowych na...” uważam za nieco niefortunne. Praca nie zajmuje się problematyką „symulacji” naturalnych czynników wietrzeniowych w warunkach laboratoryjnych jako takiej. Nie jest na przykład poddawana analizie kwestia zadawania wartości i czasu oddziaływania temperatur ujemnych w sposób optymalnie modelujący warunki naturalne, a jedynie określa się wpływ temperatury ujemnej o arbitralnie przyjętej wartości i czasie trwania w jednym cyklu na zmiany wybranych parametrów popiołów. Ponadto, co zostanie poddane dyskusji w dalszej części recenzji, założone warunki eksperymentów w niezbyt dużym stopniu stanowią symulację warunków naturalnych. Patrząc z tego punktu widzenia, tytuł „Wpływ wybranych czynników wietrzeniowych na charakterystykę popiołów...” wydawałby się bardziej adekwatny.

Układ pracy obejmuje 9 rozdziałów (wliczając Wstęp jako rozdział „zerowy”). We wstępie przedstawiono genezę podjęcia pracy nad tematem, cele i zakres pracy oraz hipotezy badawcze. Nie jestem zwolennikiem podziału celów na „poznawcze” i „naukowe”, jako że nie bardzo rozumiem, w jakim sensie działalność naukowa może nie służyć poznaniu, natomiast zakładam, że poznanie pozostające poza obrębem nauki stanowi raczej domenę poezji, mistyki i religii. Dlatego też lista celów zyskałaby na jasności i prostocie, gdyby zrezygnować z tych nieco sztucznych rozróżnień. Podobnie hipotezy badawcze powinny zostać podane bez zbędnych charakterystyk, w rodzaju „w aspekcie środowiskowym”. Natomiast od strony merytorycznej założone hipotezy nie budzą zastrzeżeń i stanowią dobry punkt wyjścia dla projektu badawczego, stojącego u podstaw recenzowanej rozprawy.

W rozdziale pierwszym przedstawiono studia literatury z zakresu właściwości i utylizacji odpadów paleniskowych. Spektrum uwzględnionych pozycji literaturowych należy uznać za imponujące, jednak przydałoby się tu nieco więcej samodyscypliny i refleksji. Autorka podaje niekiedy informacje sprzeczne bądź zawierające te same treści. Na przykład na stronach 15 i 20 powielono ten sam podział popiołów powęglowych według składu chemicznego, jednak podając dwie zupełnie różne charakterystyki popiołów wapniowych oraz nieco różniące się charakterystyki popiołów glinowych. W tej sytuacji uważny czytelnik skazany jest na weryfikację informacji u źródeł, co bywa kłopotliwe i czasochłonne. Zamieszczono również sporo danych, które powinny zostać poddane krytycznej weryfikacji. Na przykład w tabelicy 1 na str. 8 sumy składników mineralnych w niektórych kolumnach przekraczają znacząco 100%. Nie wiadomo, dlaczego w tabelicy 1.8 na str. 26 do

minerałów naturalnych został zaliczony mullit, który praktycznie nie występuje w przyrodzie, a w popiołach jest produktem wysokotemperaturowej przemiany kaolinitu, natomiast do minerałów sztucznych – w całym tego słowa znaczeniu naturalny kalcyt, występujący również w sporych ilościach w pierwotnym surowcu węglowym. Na str. 38 podaje się, znów za pozycją literaturową, że do charakterystyk wykładzin z kompozytów popiołowych zaliczamy „wytrzymałość na ścinanie osiowe R_s ”; chodzi tu zapewne o wytrzymałość na ściskanie. Czy wzór chemiczny zeolitu, zamieszczony na str. 39, stanowi swoistą kompilację wzorów znalezionych w literaturze przedmiotu? Jednak wzór podany w cytowanej monografii Auerbach et al. (2003) (str. 1, rozdział 1) jest zupełnie niekompatybilny z definicją podaną w recenzowanej pracy. Ponadto: do czego odnosi się parametr n przytoczony w objaśnieniu, skoro nie występuje w podanym wzorze? Przy okazji, do roku 2010 zsyntetyzowano 194 zeolity, tak więc określenie „ponad 100” (str. 39) trudno uznać za adekwatne. Reasumując: rozdział pierwszy zyskałby na selekcji i krytycznej weryfikacji cytowanego materiału, jednak spełnia on swoją rolę tekstu stanowiącego wprowadzenie w wielorakie aspekty wiedzy o odpadach powęglowych.

W rozdziale drugim scharakteryzowano problematykę składowania popiołów na składowiskach, w tym metody deponowania, charakterystykę emisji do środowiska oraz charakterystykę czynników wietrzeniowych. Formalnie rzecz ujmując, rozdział ten stanowi, podobnie jak poprzedzający go rozdział pierwszy, studium literaturowe i w zasadzie nie zawiera wniosków lub wyników opartych o badaniu bądź obserwacje własne. Wyodrębnienie tego rozdziału wydaje się jednak w pełni uzasadnione i dobrze wpisuje się w całościowy plan rozprawy. Pewne zastrzeżenia można mieć, podobnie jak poprzednio, do pewnego nadmiaru informacji, niekoniecznie bezpośrednio związanych z tematyką pracy; jako przykład niech posłuży obszerna charakterystyka geomembran (str. 55). Także i w tym rozdziale zdarzają się bezkrytyczne przytoczenia informacji literaturowych, jak ta na str. 51, iż „wilgotność powietrza jest funkcją pory roku i pory dnia”. Warto może zwrócić uwagę, że używane przez Autorkę określenie „wietrzenie eskudacyjne” jako synonim wietrzenia solnego jest niepoprawne, choć bywa powielane przez wiele pozycji literaturowych. Właściwie mówimy i piszemy „eksudacyjne” (od łac. *exsudatio*, słowo oznaczające pocenie się).

Rozdział trzeci prezentuje metodykę badań własnych, w tym sposób pozyskania materiału badawczego, procedury badawcze oraz wstępną charakterystykę badanych popiołów. Zwraca uwagę bardzo szeroki zakres nowoczesnych metod badawczych, takich jak fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (WD-XRF), atomowa spektroskopia absorpcyjna (AAS), termo grawimetria (TG), termo grawimetria różnicowa (DTG), dyfraktometria rentgenowska (XRD), mikroskopia skaningowa (SEM), dyfraktometria laserowa (LD) do badania uziarnienia oraz szereg metod badania powierzchni właściwej (metoda Blaine’a, BET i Langmuira). Należy zauważyć, że używany przez Autorkę wobec dyfraktometrii rentgenowskiej skrót RTG odnosi się raczej do metod obrazowania rentgenowskiego,

w szczególności w diagnostyce medycznej, natomiast dyfraktometria rentgenowska oznaczana jest tradycyjnie jako XRD.

Rozdział czwarty poświęcono prezentacji i wstępnemu omówieniu wyników badań własnych przeprowadzanych na popiołach poddanych działaniu symulowanych czynników wietrzeńowych. Uzyskane wyniki podzielono, zgodnie z istotą przyjętych hipotez badawczych, na dwie zasadnicze grupy: wyniki odnoszące się do samego popiołu i związane ze zmianą jego właściwości oraz wyniki związane z dynamiką procesu ługowania, jako mającymi bezpośrednie przełożenie na aspekty czysto środowiskowe. Taki podział wydaje się logiczny i uzasadniony. W rozdziale przedstawiono i omówiono bezpośrednio jedynie wybrane rezultaty, większość wyników zamieszczając w obszernych załącznikach. Decyzja wydaje się trafna i w sposób korzystny wpłynęła na klarowność wyводу.

Podobnie postąpiono w rozdziale piątym, poświęconym statystycznej analizie wyników, większość materiału zamieszczając w załącznikach. Mam jednak z zasady wątpliwości co do celowości wyodrębniania analizy statystycznej z całości wnioskowania. Wyniki powinny być analizowane holistycznie i obserwacjom fenomenologicznym powinny towarzyszyć natychmiast przedstawiane adekwatne analizy statystyczne. Analiza statystyczna jest nadal analizą wyników i jako taka raczej nie zasługuje aż na osobny rozdział, choć praktyka ta jest powszechnie stosowana w krajowym piśmiennictwie naukowym. Wyjątek mogą stanowić przypadki, gdy analiza statystyczna została przeprowadzona w sposób nowatorski i twórczy, jednak nie jest to casus analizowanej rozprawy.

Rozdział szósty, zatytułowany „Dyskusja wyników badań”, obciążony jest do pewnego stopnia grzechem powielania wcześniej przedstawionych treści. Zarówno w rozdziale czwartym, jak i w piątym, przeprowadzano wszak wielokrotnie dyskusję *par excellence*, a w rozdziale trzecim omówiono już zakres i metodykę przeprowadzonych badań. Po co więc powtórzenia, jak akapit na str. 131 zaczynający się od słów „Badania aktywności pucolanowej przeprowadzone zostały dwiema metodami...”, po czym metody te są po raz n-ty charakteryzowane. Ponadto proponowany jest we fragmentach ponowny przegląd literatury przedmiotu (jak obszerne akapity na str. 127, poświęcone tworzeniu się minerałów w reakcji woda-popiół), choć zadaniem tym, z założenia, zostały przecież obarczone dwa pierwsze rozdziały. Przypominana jest i od początku omawiana kwestia temperaturowych „przejęć przez zero”, choć wydawałoby się, że kwestia ta została już omówiona na początku rozdziału czwartego. Trudno uwolnić się od wrażenia, że praca zyskałaby na klarowności, gdyby rozdział szósty w ogóle został usunięty, oryginalne uwagi zostały przeniesione do rozdziału czwartego lub do wniosków końcowych, a doniesienia literaturowe umieszczono tam, gdzie przewidziano studia literaturowe, tzn. do rozdziałów pierwszego lub drugiego. W jeszcze większym stopniu uwagi te dotyczą rozdziału siódmego, zatytułowanego „Podsumowanie”, w którym kolejny raz wracają np. metody badania zdolności pucolanowych. Nie wiadomo, dlaczego rozdział ten w

ogóle został wyodrębniony z części „Dyskusja”, skoro zaraz po nim następuje rozdział ósmy, „Wnioski końcowe”, z powodzeniem pełniący rolę podsumowania.

Spis piśmiennictwa obejmuje, jak wspomniano powyżej, 147 oryginalnych pozycji literaturowych plus akty prawne i odnośniki do stron internetowych. Wypada wysoko ocenić liczbę uwzględnionych artykułów angielskojęzycznych, które stanowią ponad 50% całości. Cytowane pozycje są w większości aktualne, najnowsze pochodzą z roku 2008. Zdarzają się jednak również trudne do wytłumaczenia potknięcia, jak dwukrotne umieszczenie w spisie tego samego artykułu autorstwa Poletini i Pomi, przy czym obie pozycje różnią się rokiem wydania (1999 i 2004; jak nietrudno zgadnąć, tylko jedna z tych dat jest prawdziwa; tu - rok 2004).

W obszernym załączniku zamieszczono wyniki wszystkich badań i analiz, przyjmując słuszne założenie, że w głównej części są przedstawiane tylko wybrane wyniki reprezentatywne. Wątpliwości budzi tu obecność tabel pochodzących z obcych pozycji literaturowych. Natomiast zamiast wysoko przetworzonych i zajmujących wiele miejsca wykresów chętniej widziałbym tu tabele z pełnymi wynikami badań, umożliwiające weryfikację analiz i wykonywanie dokładnych porównań. Uważam, że to właśnie rozprawa doktorska jest jedynym miejscem, gdzie tego rodzaju dane mogą i powinny się znaleźć; nie ma zwykle na nie miejsca w artykułach i tym bardziej w referatach konferencyjnych.

4. Ocena merytoryczna rozprawy.

Praca zajmuje się wpływem czynników wietrzniowych na właściwości popiołów lotnych na składowiskach czasowych. Spośród wielu nadających się do symulacji czynników, faktycznie wybrano trzy. Za najważniejszy czynnik wypada uznać czas oraz obecność wody, którą w warunkach rzeczywistych zwilżane są z reguły popioły, a w warunkach laboratoryjnych jej ilość była stale uzupełniana. Dodatkowo, część próbek była poddawana cyklicznemu zamrażaniu. Wyniki uzyskane dla próbek zamrażanych porównywano z wynikami uzyskanymi dla próbek przechowywanych bez zamrażania w identycznym okresie czasu.

Odnosząc się do założonych warunków symulacji, trzeba zwrócić uwagę na wyjątkowo krótki przedział czasu objęty badaniami, ograniczony do 20 dób. Wybrany okres stanowi zaledwie niecałe 3% możliwego maksymalnego czasu przechowywania na składowiskach czasowych, wynoszącego dwa lata. Na stronie 88 zamieszczono tabelę, zawierającą dane o ilości przejść przez zero temperatur w sześciu miesiącach z przymrozkami w latach 2008 i 2009. Wynika z niej, że w warunkach naturalnych cykliczne zamarzanie-odmarzanie w rytmie 30 razy na miesiąc jest wykluczone; przejście przez zero zdarza się co najwyżej dwa razy rzadziej, najczęściej jednak co 3-4 dni. Wypada dodać, że, ze względu na wybitną skłonność wody w układach porowatych do pozostawania w stanie

przechłodzenia, na pewno nie każde przejście przez zero oznacza zamarzanie wody w popiołach, tak więc w rzeczywistości popioły są poddawane co najwyżej kilku cyklom mroźniowym na miesiąc. Powstaje pytanie, czy nie właściwsze byłyby symulacje, w których popioły byłyby przechowywane w laboratorium przez okres 3 lub nawet 6 miesięcy, natomiast część próbek byłaby poddawana jednemu cyklowi zamrażanie-odmrażanie co kilka dni. Zdecydowanie lepiej modelowałoby to rzeczywisty przebieg zjawiska również dlatego, że umożliwiłoby redystrybucję wilgoci podlegającej migracji w trakcie każdego zamarzania.

Krótki czas trwania eksperymentów sprzyja wątpliwościom wobec niektórych uzyskanych wyników. Dotyczy to w pierwszym rzędzie kwestii zmian składu mineralnego. Procesy diagenetyczne i pokrewne raczej nie przebiegają tak szybko, jak to się zakłada w pracy. Np. w pracy „Clay Formation During Weathering of Alkaline Coal Fly Ash” Zevenbergena i innych (1999) podano doniesienia o powstawaniu bezpostaciowych minerałów ilastych w trakcie wietrzenia popiołów lotnych, jednak dotyczy to popiołów składowanych przez 8 lat. Podobnie Janssen-Jurkovicova i inni (1994) obserwowali powstawanie elementarnych minerałów ilastych w popiołach składowanych przez 4 lata. Liczne doniesienia dotyczą właśnie powstawania minerałów ilastych, ponieważ, po pierwsze, hipoteza o ich tworzeniu się z popiołów powęglowych jest wysoce uzasadniona teoretycznie (popioły powęglowe można w przybliżeniu uznać za analogi popiołów wulkanicznych), a po drugie – ewentualne powstawanie minerałów ilastych, ze względu na ich skrajnie niską wodoprzepuszczalność, posiada ważki aspekt środowiskowy. Niestety w recenzowanej rozprawie nie znalazłem na ten temat żadnych informacji.

Autorka przedstawiła teoretyczne uzasadnienie obserwowanych zmian zawartości niektórych minerałów (w szczególności ettryngitu, gipsu i portlandytu). W odniesieniu do wielu innych danych zawartych w obszernej Tablicy 4.2. na str. 89, mających uzasadnić tezę o zmianach składu mineralnego badanych popiołów na skutek procesów wietrzeniowych, rodzą się pewne wątpliwości. Procentowe zmiany zawartości wydają się miejscami raczej przypadkowe i wynikające z niejednorodności próbek lub błędów pomiaru. Czy można bowiem sobie wyobrazić, by np. minerał w rodzaju mullitu, typowy produkt reakcji wysokotemperaturowych, był następnie produkowany w popiołach kieleckich nie poddanych zamrażaniu w ilości 3% na 20 dni (na mocy jakiego procesu?!), natomiast w popiołach zamrażanych akurat jego ilość w podobnym tempie malała? A jak wytłumaczyć olbrzymi (z 20 na 10%) spadek zawartości kwarcu w popiołach lubelskich, skoro minerał ten znany jest z wyjątkowej trwałości i odporności na działanie wody? Czy może chodzić raczej o metastabilną fazę kwarcopodobną? W takim razie skąd się wzięły przyrosty zawartości kwarcu w trakcie wietrzenia? Podobnie dziwi, dlaczego po zwilżeniu popiołów kieleckich, zawierających anhydryt, nie pojawił się gips. Gdyby jednak przyjąć, że tego rodzaju zmiany składu mineralnego są możliwe, należałoby podjąć próbę podania choćby szkicu wyjaśnienia obserwowanych zjawisk, do

czego zobowiązany jest każdy badacz, uzyskujący zaskakujące wyniki. W pracy wzmiankowane powyżej obserwacje nie zostały skomentowane. Jeżeli takie wyjaśnienie istnieje (np. na gruncie teorii metastabilnych faz pierwotnych i stabilnych wtórnych, proszę Autorkę o jego przedstawienie w trakcie publicznej obrony. Podobnie proszę o odpowiedź, czy próbowano wykryć początki procesu tworzenia się minerałów ilastych, nieobecnych w Tab. 4.2. Na jakiej podstawie przyjęto, że faza amorficzna to w głównej masie bezpostaciowa krzemionka? Załączone rentgenogramy są niestety nieczytelne i uniemożliwiają jakąkolwiek własną analizę, w tym wyliczenie tzw. wskaźnika krystaliczności I_c , jako stosunku pola pików do całego pola spektrum XRD, a niepodanego przez Autorkę. Ostatnie pytanie w tym wątku: jakie były liczności próbek tego samego rodzaju uwzględnionych w analizie składu mineralnego, skoro odpowiednie rentgenogramy w Załączniku występują pojedynczo?

Kolejne zastrzeżenie dotyczy obserwacji zmian powierzchni właściwej. Po pierwsze, zaskakująco różne wartości powierzchni właściwej popiołów surowych otrzymano metodą Blaine'a (str. 76) oraz metodami BET i Langmuira (str. 99); dla popiołów z Kielc jest to $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ metodą Blaine'a i $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$ metodą BET, dla popiołów z Lublina odpowiednio $0,37$ i $15 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz dla popiołów z Rzeszowa – $0,44$ i $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Jak widać, chodzi o różnice nawet dwóch rzędów wielkości! Tak ogromnych rozbieżności nie sposób wytłumaczyć specyficznymi uwarunkowaniami obu metod. W pracy Potgietera i Strydoma ("An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds", 1996) dokonano analizy porównawczej właśnie metod Blaine'a i BET, stwierdzając istnienie wysokich korelacji ($R = 0,88-0,99$). Według cytowanych autorów wyniki BET są bardzo zbliżone do wyników Blaine'a, w każdym razie co do rzędu wielkości. Stosując zamieszczone w tej publikacji ogólne równanie regresji ($R = 0,96$) oraz uznając za wiarygodne wyniki uzyskane przez Autorkę metodą Blaine'a, możemy oszacować spodziewane wyniki uzyskane metodą BET na $0,41 \text{ m}^2/\text{g}$ dla popiołów z Kielc (w pracy jest $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$), $0,40 \text{ m}^2/\text{g}$ dla popiołów z Lublina (w pracy jest $15 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz $0,43 \text{ m}^2/\text{g}$ dla popiołów z Rzeszowa (w pracy – $30 \text{ m}^2/\text{g}$). Co gorsza, abstrahując od porównania między metodami, podane w pracy wyniki uzyskane przy użyciu metod BET i Langmuira są absurdalnie zawyżone na tle innych danych literaturowych. Dla surowych popiołów podaje się z reguły wartości nieprzekraczające $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Co ciekawe, Autorka miała w zasięgu ręki trzecią, niezależną metodę, umożliwiającą obliczenie powierzchni właściwej na podstawie danych dyfraktometrii laserowej. Metoda ta jest szczególnie rekomendowana dla popiołów lotnych (Iyer i Stanmore, 1995, „Surface area of fly ashes”). Oczywiście im większy udział drobnych frakcji, tym wyższe wartości powierzchni właściwej, w związku z czym pojawia się kolejna wątpliwość. Otrzymane w pracy wyniki badań uziarnienia, przeprowadzone metodą laserową, pokazują wzrost udziału frakcji drobnych kosztem grubszych po 20 cyklach zamrażania (str. 97-98). Obserwacja ta pozostaje w jaskrawej sprzeczności ze spadkiem

powierzchni właściwej, referowanym na sąsiednich stronach. W popiołach kieleckich (2009) zaobserwowano spadek z $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (popioły zwilżane wodą) do $26 \text{ m}^2/\text{g}$ (te same popioły po 20 cyklach zamrażania). Podobnie dla popiołów lubelskich: spadek z 42 do $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Jedynie w popiołach rzeszowskich zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej. Jak wytłumaczyć tak paradoksalne i wzajemnie sprzeczne obserwacje? Dlaczego wbrew wynikom uporczywie lansuje się tezę, że powierzchnia właściwa jednak rosła, w tym celu porównując zmiany uziarnienia po 20 cyklach ze zmianami powierzchni właściwej po 5 cyklach (str. 134)?

Kolejne pytanie dotyczy składu granulometrycznego badanych popiołów. Układy optyczne dyfraktometrów laserowych są zwykle charakteryzowane przez maksymalną wartość średnicy ziarna. Próbkę powinny być wstępnie preparowane, w celu oddzielenia frakcji grubszych, których obecność może zakłócać pomiar. Pytanie: jaka była maksymalna średnica pomiarowa w instrumencie wykorzystanym do badań? Czy na pewno nie występowały ziarna o średnicach większych i jak ten fakt został stwierdzony, a jeśli występowały, w jaki sposób były oddzielane przed badaniem?

Wątpliwości budzi zakres i sposób przeprowadzenia analizy statystycznej wyników. Nie wiadomo, dlaczego w ogóle nie podano istotności wpływu interakcji (np. rodzaju ekspozycji i liczby cykli, co miałyby kapitalne znaczenie dla procesu wnioskowania), ograniczając się do analizy wpływu czynników pojedynczych. Po drugie, dlaczego nie przeprowadzono żadnego testu typu *post hoc* w celu wyjaśnienia istotności różnic średnich wartości danego parametru otrzymanych po tej samej liczbie cykli dla próbek poddanych i nie poddanych zamrażaniu? Tylko tego rodzaju test mógłby w pełni uwiarygodnić tezę o istotności czynnika mrozowego; globalne zbadanie istotności wpływu czynnika 'ekspozycja' to stanowczo za mało w badaniach tego rodzaju. Charakter zmian wielu parametrów, np. pH, przewodnictwa właściwego, zasadowości, zawartości chlorków, zawartości siarczanów, aktywności pucolanowej i powierzchni właściwej jest właściwie identyczny dla próbek poddanych i niepoddanych zamrażaniu, co zresztą w wielu przypadkach dało o sobie w formie braku „globalnej” istotności wpływu czynnika 'ekspozycja'. Zamiast tego przeprowadzono testy istotności różnic pomiędzy średnimi z poszczególnych etapów. Tego rodzaju analiza niesie zupełnie inną informację i w żaden sposób nie odnosi się do kwestii wpływu czynnika mrozowego. Kolejne zastrzeżenie: dlaczego testy przeprowadzono wybiórczo, w przypadku niektórych bardzo istotnych wskaźników (np. powierzchni właściwej) w ogóle nie przedstawiając analizy statystycznej? Uwaga ta dotyczy również zmian składu mineralnego, choć domyślam się, że w tym przypadku na przeszkodzie mogła stać zbyt mała liczność próbek (jaka konkretnie?).

Trzeba z satysfakcją podkreślić, że w kulminacyjnym miejscu rozprawy, jakim są niewątpliwie wnioski końcowe, Autorka wykazała się samodyscypliną, której brak bywa widoczny w rozdziałach poprzedzających. Wiele wcześniejszych rozważań o charakterze dyskusyjnym (np. wpływ zamrażania na charakter zmian powierzchni właściwej) nie zostało uwzględnionych we wnioskach końcowych,

tym samym czytelnik pracy otrzymał wyraźną informację, które z uzyskanych wyników Autorka uznaje za najważniejsze i najbardziej wiarygodne. Brakuje mi jednak bardziej wyraźnego odniesienia się do hipotez badawczych przedstawionych na wstępie. Nie bardzo wiadomo, czy, jak założono, „czynniki środowiskowe oddziałują na charakterystykę popiołów w każdej dobie składowania” (skoro badania pokazują, że dynamika zmian wykazuje wyraźną tendencję malejącą w funkcji czasu), z kolei twierdzenie, iż „wykonane badania potwierdzają hipotezę o spadku aktywności pucolanowej” byłoby zapewne zgodne z prawdą, gdyby rzeczona hipoteza została w ogóle na wstępie postawiona.

Mimo omówionych powyżej zastrzeżeń i wątpliwości, z których co najmniej niektóre zapewne zostaną rozwiane przez Autorkę w trakcie publicznej obrony, rozprawę uważam za dzieło wartościowe. Prawdopodobnie trudno byłoby znaleźć inną pracę poświęconą popiołom lotnym o porównywalnym, tak szeroko zakrojonym planie badawczym. Wiele uzyskanych wyników stanowi cenne uzupełnienie praktycznej i teoretycznej wiedzy o popiołach lotnych. Szczególnie wartościowe wydaje się mocne udokumentowanie zaskakującej szybkości zmian, następujących w popiołach lotnych po zalaniu ich wodą. Na specjalne wyróżnienie zasługują również rezultaty badań aktywności pucolanowej, określonej dwiema niezależnymi metodami, przy czym udana implementacja literaturowej metody konduktometrycznej stanowi spore osiągnięcie samo w sobie. Podobnie wartościowe wydają się dane związane z poziomem ługowania i składem odcieków. Tym samym punkt ciężkości pracy mocno przesuwają się w kierunku klasycznej inżynierii środowiska. Aspekt użyteczny wciąż przed Autorką, która wychodząc z mocnego punktu startowego, jakim są wyniki recenzowanej rozprawy, może w przyszłości skupić uwagę na kwestiach praktycznego wykorzystania popiołów lotnych i pod tym kątem planować badania. Pierwszy udany krok w tym kierunku – badanie aktywności pucolanowej – został zrobiony. Kolejne badania mogłyby obejmować np. wietrzeniowe zmiany kąta tarcia wewnętrznego i współczynnika filtracji.

5. Wniosek końcowy.

Po wnikliwym zapoznaniu się z treścią rozprawy p. mgr Magdaleny Woźniak stwierdzam, że praca stanowi oryginalne rozwiązanie celu naukowego, polegającego na wykazaniu charakteru i dynamiki zmian wybranych charakterystyk popiołów lotnych pod wpływem czynników wietrzeniowych.

Mgr Magdalena Woźniak wykazała się dużą wiedzą z zakresu gospodarki odpadami i szeroko rozumianej inżynierii środowiska, a także dziedzin pokrewnych, jak chemia i fizykochemia. Jej praca stanowi dowód rzetelnej, intensywnej pracy badawczej, prowadzonej w oparciu o nowoczesne metody analityczne i z wykorzystaniem współczesnych metod analizy statystycznej.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr Magdaleny Woźniak spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Tomasz Skarżyski