

Oponentský posudek k doktorské práci

Autorka doktorské práce: Ing. Iva Kolářová

Název doktorské práce: Vliv zinku přítomného ve vedlejších surovinách na hydrataci a vlastnosti portlandských směsných cementu (Influence of zinc in byproducts on hydration and properties of blended portlands cements)

Vedoucí práce: prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

Disertační práce je zpracována v doktorském studijním programu „Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820) ve studijním oboru „Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)

Všeobecnosti

Úvodem je třeba zdůraznit, že disertační práce je velmi rozsáhlá a obsahuje 223 stran včetně literatury (108) a příloh. Struktura disertační práce je charakterizovaná kapitolami a podkapitolami podle schématu : Úvod - Experimentální část – Výsledky a Diskuse –Závěr.

Práce vychází z aktuální literatury a uvádí potenciální přínos při uplatnění vědeckých poznatků, kdy rozšiřuje experimentálními postupy a znalostmi o významných vlastnostech anorganických maltovin s přihlédnutím k jejich syntéze a charakterizaci mikrostruktury. Práce je napsána úhledně a přehledně, a ukazuje autorčin dobrý nadhled nad předmětem disertační práce. Dle oficiálního zdroje Ing. Iva Kolářová se aktivně podílela na řešení vědecko výzkumných úkolů během doktorandského studia na CMV, má 3 publikace evidované ve WOSu a již byla citována v některých pracech.

Aktuálnost tématu

Předložená disertační práce je věnována velmi aktuální problematice vlivu iontů Zn^{2+} z alternativních surovin a paliv na reaktivitu cementářských surovin, na průběh hydratace a vlastnosti cementů včetně portlandských směsných cementů. Práce se věnuje problematice imobilizace zinku v cementové matici respektive jeho vyluhovatelnosti. Jako alternativní paliva se dnes ve velkém používají opotřebované pneumatiky a tuhý komunální odpad s vyšším obsahem zinečnatých sloučenin, které mají vliv na reaktivitu cementářských surovin v průběhu výpalu slinku v rotační peci. U alternativních surovin může být zinek přítomný v primárních materiálech, kde následným termickým výrobním procesem dochází k jeho uvolnění a kondenzací do odpadů, které mohou být zařazeny do skupiny takzvaných „doplňkových cementových materiálů (Supplementary cementitious materials –SCM)“ využívaných v cementářském průmyslu na přípravu směsných cementů.

Splnění stanovených cílů

Cíl disertační práce, tak jako je definován na str. 14 „Cílem této disertační práce je objasnit vliv zinku na hydrataci, mechanické vlastnosti, mikrostrukturu a toxicitu připravených cementových kompozitů. Práce byla zaměřena na výzkum efektu zinku jak na samotný portlandský cement, tak i na připravené směsné cementy“ na str. 14 byl splněn v plném rozsahu. Práce se opírá o výsledky publikované minimálně v 3 impaktovaných časopisech podle WOS ((Siler, Pavel; Kratky, Josef; Kolarova, Iva; et al. Calorimetric determination of the effect of additives on cement hydration process, CHEMICAL PAPERS, volume: 67, Issue 2 Pages: 213-220, Siler, Pavel; Kolarova, Iva; Kratky, Josef; et al. Influence of superplasticizers on the course of Portland cement hydration, CHEMICAL PAPERS Volume: 68 Issue: 1 Pages: 90-97 Published: JAN 2014, Siler, Pavel; Bayer, Petr; Sehnal, Tomas; et al. Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement, CONSTRUCTION and BUILDING MATERIALS Volume: 78 Pages: 181-188 Published: MAR 1 2015). To znamená, že práce byly recenzované minimálně 9 oponenty. Kromě publikací v časopisech má disertantka další publikované práce ve sbornících příspěvků z tuzemských a zahraničních konferencí. Vliv zinečnatých sloučenin na kinetiku a mechanismus hydratace CEM I 42,5 a portlandských směsových cementů byl objasněn.

Řešení problému a výsledky disertace – Přínos doktoranda

Řešení tématu disertační práce bylo racionálně a cílevědomě koncipované. Jako zdroj zinku autorka práce využívala rozpustné soli $Zn(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$, $ZnCl_2$ a velmi málo rozpustné sloučeniny ZnO . Cement CEM I 42,5 byl použitý jako referenční vzorek prvního stupně (1 Ref I) a tři směsné cementy s přídatkem 15 hm. % strusky, vysokoteplotního a fluidního filtrového popílku resp. jako referenční vzorky druhého stupně (3 Ref II, Ref III a Ref IV). Soubor experimentálních vzorků (32 vzorků) byl vytvořen přídatkem 0,05; 0,1; 0,5 a 1,0 % $Zn(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$, $ZnCl_2$ a ZnO resp. do referenčních vzorků. Ing. Iva Kolářová využila všechny dostupné metodiky a přístrojové vybavení v CMV FCH VUT, aby mohla realizovat cíle disertační práce. Autorka provedla neuvěřitelné množství experimentů.

Struktura experimentální práce, použité metodiky a přístroje, interpretace dosažených výsledků naznačují, že úroveň práce je srovnatelná se zahraničními pracemi. Bohužel práce není napsána v světovém jazyce, což by zvýraznilo význam výsledků.

Z hlavních významných výsledků bych chtěl zdůraznit tyto:

1. Matematické zpracování výsledků inhibičního efektu $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $ZnCl_2$ a ZnO na délky indukčních period a na množství odpovídajícího tepla. Na základě matematického zpracování lze prognózovat vliv vyšší koncentrace zinečnatých sloučenin na hydrataci a mechanické vlastnosti cementů.
2. Kvantifikace hydratačního tepla vzorků pomocí dvou kalorimetrů.
3. Identifikace nových hydratovaných produktů: $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2$, $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ apod.
4. Objasnění mechanismu inhibice $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $ZnCl_2$ a ZnO .
5. Vliv $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $ZnCl_2$ a ZnO na dlouhodobé mechanické vlastnosti vzorků.
6. Výsledky výluhů.

Výsledky DISP je velkým vědeckým přínosem v oblasti chemie organických pojiv. Kromě pracovního nasazení autorky je důležité zdůraznit její znalost problematiky silikátových

materiálů a její vědecký potenciál pro interpretace experimentálních výsledků pomocí různých metod.

Zvolená metoda zpracování

Ing. Iva Kolářová využívala dostupné přístrojové vybavení na pracovišti pro realizaci cílů disertační práce: isoperibolický kalorimetr, isotermální kalorimetr: TA Instruments - TAM rentgenový difraktometr, ICP-OES, pH metr laboratorní, FITR- infračervený spektrometr, SEM-skenovací elektronový mikroskop, rentgenový fluorescenční spektrometr apod. Konstatuji, že byl zvolen komplexní postup práce z hlediska realizace a zpracovávání experimentálních výsledků.

Význam pro praxi nebo rozvoj vědního oboru

Předkládaná disertační práce má vědecký a aplikační charakter pro anorganická pojiva. Vědecká podstata předložené DISP spočívá v hodnocení vlivu zinečnatých sloučenin na kinetiku a mechanismus hydratace pomocí dvou typů kalorimetrů (adiabatická a vodivostní kalorimetrie) a v identifikaci nových sloučenin na bázi zinku, jejichž přítomnost může ovlivnit fyzikální a mechanické vlastnosti cementů. Vědecké poznatky o vlivu zinečnatých sloučenin na vlastnosti cementů umožní stanovit množství alternativních surovin a paliv v průběhu výpalu cementového slínku.

Pro rozvoj vědního oboru je třeba zdůraznit chemickou stránku práce, vliv zinečnatých sloučenin na kinetiku a mechanismus hydratace cementů, imobilizace resp. vyluhovatelnost iontů apod.

Formální úprava disertační práce a její jazyková úroveň

Předložená disertační práce je didakticky velmi dobře napsaná a strukturovaná pedantně. Celkově jsem s prací spokojen, a to jak se zpracováním výsledků, tak naplněným cílů, ale nejsem schopen posuzovat jazykovou úroveň disertanta a spoléhám na posudek vedoucího práce (Prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.), který určitě podrobně kontroloval práci i po gramatické stránce.

Připomínky a dotazy k disertační práci

K disertační práci uvádím následující připomínky a dotazy:

1. Disertační práce má 223 stran což je pro čtenáře velmi náročné a mnohé pasáže jsou napsané deskriptivně.
2. DiSP se opírá o výsledky kalorimetrických měření: adiabatický a vodivostní. Proč se liší získané hodnoty tepla hydratace stejného vzorku?
3. Byl vyhodnocen vliv zinečnatých sloučenin na trvání indukční periody. Proč nebyl vyhodnocen také jejich vliv na polohu a intenzitu hlavních píků kalorimetrických křivek?
4. Vysvětlíte pojmy aditiva, inhibice, retardace.
5. Obrázky 42 a 43 jsou stejné (str. 75)
6. Získané integrální isoperibolické kalorimetrické křivky představují zajímavé jevy: kdy teplo hydratace směsných cementů překoná teplo hydratace čistého cementu v

důsledku puzzolanové reakce a vliv zinečnatých sloučenin na ten čas. Jaký je podíl tepla z puzzolanové reakce?

7. Hodnoty pH výluhů jsou relativně konstantní navzdory rozdílu v koncentraci Ca^{2+} iontů. Jak si to autorka předložené disertační práce vysvětluje?

8. Nebylo možné používat i termickou metodu na identifikace přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

9. Bylo by účelné, aby autorka uvedla své představy o tom, jakou má představu o své další vědecké činnosti v pokračování rozvoje rozvíjení zvoleného a i do aktuálního tématu v budoucnosti a zejména jak hodlá výsledky své práce publikovat (další impaktované časopisy, monografie, výuka apod.). Toto sdělení je závažné z hlediska přínosů pro praxi a pro vědu.

Závěr

Autorka nepochybně prokázala neuvěřitelnou pracovitost, schopnost velmi solidního zhodnocení literárních údajů i vlastních originálních a autentických experimentálních výsledků včetně interpretace a prezentace výsledků. Publikační aktivity autorky ilustrují fakt, že je schopná udělat solidní vědecké práce.

Navzdory výše uvedeným připomínce doporučuji, aby předložená práce byla přijata k obhajobě a aby v případě, že autorka svou disertační práci úspěšně obhájí, jí byl podle zákona č. 111/1998 Sb. ve znění dalších předpisů udělen titul doktor (Ph.D.).

Bratislava, 24. listopadu 2015

Prof. Dr. Ing. Martin Palou

