

Dr hab. inż. Jan Cebula, prof. ATH
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska
ul. Willowa 2
43-309 Bielsko-Biała
e-mail: jcebula@ath.bielsko.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Ireneusza Stanucha pod tytułem:

„Wpływ związków krzemu na formowanie depozytów mineralnych oraz degradację oleju smarowego w silnikach zasilanych biogazem w rzeczywistych warunkach eksploatacji”

wykonanej pod opieką promotora prof. dr hab. inż. Jolanty Biegańskiej, prof. AGH

1. Podstawa opracowania recenzji

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Pani dr hab. inż. Joanny Kalki, Prodziekan ds. Nauki i Organizacji Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej - RIE-BD/4/30R/2016/2017 z dnia 06.06.2017 r.

2. Cel rozprawy

Autor podjął się wieloletnich obserwacji wpływu związków krzemoorganicznych na tworzenie depozytów w silnikach gazowych zasilanych biogazem oraz na degradację olejów smarnych stosowanych w tych silnikach. Potrzeba prowadzenia badań depozytów ma charakter uniwersalny ze względu na rosnącą ilość używanych silników gazowych zasilanych biogazem. Każde przedłużenie pracy agregatu kogeneracyjnego oraz zwiększenie okresu jego pracy między przeglądami, a także oszczędności w zużyciu oleju smarnego stanowią podstawę poprawy efektów ekonomicznych biogazowni. Stąd wypływa wniosek dotyczący praktycznego charakteru pracy. Identyfikacja eksperymentalna zjawisk tworzenia depozytów ma duże znaczenie poznawcze.

Celem podjętej rozprawy było zbadanie morfologii powierzchni, składu chemicznego oraz struktury krystalicznej depozytów wytworzonych podczas spalania biogazu w silnikach gazowych i możliwości ich szkodliwego oddziaływania na elementy silnika. Drugim celem było zbadanie wpływu obecności związków krzemu na degradację oleju silnikowego.

Zakres badań obejmował:

- analizę depozytów utworzonych na powierzchniach czołowych tłoków głowic i kanału odprowadzającego spaliny z silnika SC CHP,
- analizę depozytów z komory spalania silnika GK CHP1,

- analizę fluktuacji wybranych parametrów fizyczno-chemicznych i zawartości pierwiastków w oleju silnikowym silników zasilanych biogazem wysypiskowym w latach 2009 – 2015,
- przeprowadzenie porównawczej analizy fluktuacji wybranych parametrów fizyczno-chemicznych oleju silnikowego w silnikach zasilanych gazem ziemnym w latach 2011 – 2013, określonych jako ZE CHP1, ZE CHP2,
- graficzne przedstawienie zawartości związków krzemu w oleju smarowym pięciu silników zasilanych biogazem wysypiskowym i dwóch napędzanych gazem ziemnym. Systemy CHP eksploatowano w latach 2009 – 2015,
- porównanie średnich przyrostów stężeń krzemu w oleju silników zasilanych biogazem wysypiskowym i ziemnym. Współmierny okres pracy silników wynosił 10 – 15 tys. godzin.

Analizę depozytów zebranych z silników oraz ich dokumentację wykonano z wykorzystaniem najnowocześniejszej, dostępnej analizy instrumentalnej:

- dokumentację wyglądu makroskopowego nagarów, części silnika, miejsc poboru prób wykonano z wykorzystaniem aparatu fotograficznego Nikon D3100,
- badania morfologiczne i mikrostrukturalne depozytów z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-3400N,
- badania składu fazowego depozytów z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego XRD Empyrean firmy PANalytical,
- analizy składu chemicznego depozytów metodą mikroanalizy rentgenowskiej SEM-EDS przy użyciu spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS) sprzężonego z elektronowym mikroskopem skaningowym Hitachi S-3400N,
- analizy próbek olejów silnikowych wykonano z wykorzystaniem sprzętu The Laboratory of the Development Centre for Chromatography and Mass Spectrometry (Belgia).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Ireneusza Stanucha dotyczy badań wpływu związków krzemu na tworzenie depozytów mineralnych w silnikach zasilanych biogazem oraz na degradację oleju smarowego w silnikach wykorzystujących biogaz. Wyniki badań wskazują na nowoczesne podejście do problemów emisji wybranych metali z silników gazowych które do tej pory nie było rozważane. Tematyka badań jest bardzo doniosła i perspektywiczna.

3. Ocena merytoryczna pracy

Praca poza streszczeniem, listą skrótów i akronimów oraz wprowadzeniem składa się z 12 rozdziałów. Obejmuje odniesienie do 130 pozycji literaturowych, 79 rysunków, 17 tabel, 84 załączników. Autor w przeglądzie literatury dotyczącym wytwarzania biogazu zwraca uwagę na źródła wytwarzania zanieczyszczeń zawierających związki krzemoorganiczne. Podjęty temat ma szeroki charakter ponieważ dotyczy również biogazowni rolniczych, biogazowni w oczyszczalniach ścieków komunalnych i biogazowni na wysypiskach odpadów komunalnych.

Zasadniczą część pracy stanowi eksperyment. Doktorant przebadał strukturę mineralogiczną i skład chemiczny depozytów, podał korelację między wybranymi parametrami olejów. Uwzględnił pierwiastki pochodzące z silnika takie jak glin, chrom, miedź, żelazo, ołów,

cyna. W analizach podał również zawartość takich pierwiastków jak wapń i nikiel. Zbadał strukturę depozytów formowanych na powierzchni czołowych tłoka, głowic i kolana wylotu spalin.

Analizy wyników badań XRD oraz SEM pozwoliły na opracowanie programu sterowania procesem spalania biogazu oraz opracowanie receptury wytwarzania kompaktu, który umożliwi rzadsze wymiany olejów smarowych. Bogaty materiał doświadczalny, przedstawione badania i wyniki analiz wskazują na oryginalne i szerokie podejście do problemu tworzenia depozytów.

Na podstawie wyników analiz depozytów metodą dyfrakcji rentgenowskiej Autor stwierdził obecność gipsu, anhydrytu i krystobalitu. Jest to istotna wskazówka do odmiennego skomponowania kompaktu olejów smarnych. Jeszcze bardziej interesujące jest spostrzeżenie dotyczące niezidentyfikowanych, amorficznych związków. Obecność fosforu w ilości 0.9 – 1.3% każe zastanowić się nad rodzajem tych połączeń. Różnice w składzie chemicznym depozytów po stronie wierzchniej i spodniej nasuwają spostrzeżenia, że skład depozytów zmienia się wraz z czasem eksploatacji silnika bądź wyczerpaniem się niektórych składników oleju. Większa zawartość krzemu w warstwach spodnich może być spowodowana procesami rekryształizacji związków krzemu i przemieszczania się ich do podłoża.

Autor widzi potrzebę zbadania niezidentyfikowanych do tej pory związków występujących w depozytach. Proponuje wprowadzenie do bazy i sprawdzenie w działaniu takich dodatków, które zapobiegałyby tworzeniu nagarów. Obecność związków fosforu w depozytach sugeruje monitorowanie lotnych związków fosforu w biogazie.

4. Uwagi redakcyjne i krytyczne

Oceniając rozprawę nasunęły mi się następujące drobne uwagi redakcyjne, które zdarzają się każdemu piszącemu pracę a które nie umniejszają wartości merytorycznej pracy:

str. 14 wiersz 10 od góry: jest „Z klei w Dyrektywie 2009/28....”, a powinno być: „Z kolei w Dyrektywie WE 2009/28”.....,

str. 16 Tab. 1: jest Metan itd. z dużej litery, a w Tab. 4 str. 45 z małej litery,

str. 16 wiersz 14 od dołu: jest „... - białka i węglowodory”, a powinno być: „... białka i węglowodany...”,

str. 18 Rys. 1 na osi czasu brak jednostki czasu,

str. 21 wiersz 4 od góry: jest „.... Phosphorid Acid Fuel Cell...”, a powinno być: „.... Phosphoric Acid Fuel Cell....” ,

str. 26 wiersz 16 od góry: jest „, Poprzez mechanizm absorpcji chemicznej” a powinno być: „.... Poprzez absorpcję chemiczną...”,

str. 29 wiersz 13 od góry: jest „... gazów zawierających silkosany.” a powinno być: „...gazów zawierających siloksany”,

str. 35 wiersz 8 od góry [Doczyck, 2003] należy usunąć,

str. 36 (Gobel, 2001) [14] pozycja nie znajduje się w spisie literatury,

str. 40 wiersz 13 od góry: jest „... powstawanie osadów i laków,...” a powinno być: „...tworzenie osadów i laków...”,

str. 40 wiersz 3 od dołu: jest „...amoniaku, kwasu siarkowodorowego, krzemu, siarki, fluoru, chloru, mogących...” a powinno być: „... amoniaku, siarkowodoru, związków krzemu, siarki, fluoru, chloru...”,

str. 45 Tab. 4 Dodatki uszlachetniające – napisy w rubryce z małej litery a w tab. 3 str. 32 z dużej litery,

str. 112 wiersz 11 od dołu: jest „... nie powinna przekroczyć 20 Ab/cm” a powinno być: „... 20 Abs/cm”,

str. 118 wiersz 5 od góry: jest „W większości badanych przypadków ...” a powinno być: „W większości badanych próbek ...”,

str. 126 poz. lit. [35] jest: „ Dudek J., Zaleska-Bartosz J.: Pozyskiwanie i wykorzystanie do celów...” a powinno być: „Dudek J., Zaleska-Bartosz J.: Pozyskiwanie i wykorzystanie biogazu do celów energetycznych”,

str. 127 poz. lit. [59] jest „de Hullu J, et al....” a powinno być: „J. de Hullu et al.:...”,

str. 128 poz. lit. [76] jest: „...Environmental Policyn ...” a powinno być: „...Environmental Policy....”

str. 129 poz. lit [97] jest: „Autonusy Technika Eksploatacja Systemy Transportowe nr 6, 2010.... a powinno być: „Autobusy – technika eksploatacja systemu transportowe nr 6, 2010 s.1 – 5”.

str. 130 poz. lit. [128] jest wymieniona w bibliografii a nie jest zaznaczona w tekście.

Uwagi krytyczne

Zwróciły moją uwagę następujące sformułowania, które są skrótami myślowymi a które mogą się wydawać dyskusyjne:

str. 48 wiersz 16 od góry: jest „Największy wpływ na eksploatowany olej silnikowy mają zanieczyszczenia chlorem, fluorem oraz siarką...” a powinno być związkami chloru, fluoru oraz siarki...”. Takie sformułowanie sugeruje, że w silniku mamy do czynienia z pierwiastkowym chlorem, fluorem.... a tak nie jest,

str. 52 wiersz 5 od góry: jest „Następnym elementem zanieczyszczającym olej jest chlor”. To sformułowanie sugeruje, że mamy do czynienia z pierwiastkowym, elementarnym chlorem a nie związkami zawierającymi chlor. Podobnie jak str. 95 wiersz 11 od dołu,

str. 12 wiersz 10 od góry: jest „... właściwości fizykochemicznych...”, tak samo str. 47 wiersz 11 od dołu, str. 47 wiersz 13 od dołu a powinno być: właściwości fizyczno-chemiczne, chyba, że Autor uważa, że taka pisownia już się przyjęła i powszechnie obowiązuje.

str. 72 wiersz 15 od dołu: jest „Ponadto odnotowano również występowanie tlenu i węgla we wszystkich skanowanych obszarach”. Związki chemiczne występujące w depozytach mogą zawierać również w swoim składzie tlen i węgiel np. CaCO_3 .

str. 4 - 10 wiersz od góry: jest „kwasu siarkowodorowego...”, str. 20 wiersz 5 od dołu, str. 23 wiersz 6 od góry, str. 25 wiersz 1 od góry, str. 25 wiersz 6 od góry, str. 25 wiersz 9 od dołu a powinno być: „... siarkowodoru...”. Powszechnie uważa się, że w biogazie występuje siarkowodor a nie kwas siarkowodorowy. Podobnie jak podczas spalania związków zawierających chlor wydziela się chlorowodor a nie kwas chlorowodorowy.

5. Podsumowanie i wniosek końcowy

W wielu krajach szerokie pozyskiwanie energii elektrycznej i ciepłej ze źródeł odnawialnych staje się faktem. Warunki naturalne i specyfika danego kraju narzucają kierunek i rodzaj pozyskiwanej energii. W niektórych krajach ilość biogazowni liczona jest w milionach sztuk a wykorzystanie biogazu do produkcji energii elektrycznej traktowane jest jako stabilizator sieci energetycznej kraju. Nawet niewielki postęp w przedłużeniu pracy silników gazowych oraz zmniejszenie zużycia olejów smarnych ma podstawowe znaczenie dla rozwoju energetyki odnawialnej i ochrony środowiska. Badania depozytów są tym bardziej cenne, że były prowadzone na obiektach rzeczywistych. Poboru prób z tych urządzeń nie można było dokonywać w czasie pracy urządzenia lecz po jego zatrzymaniu, co stanowiło dodatkową trudność. .

Autor w rozprawie przedstawił wyniki obserwacji, pomiarów i analiz tworzenia nagarów w silnikach używających biogaz. Zwrócił uwagę na dysproporcję ilości krzemu przeważającego w warstwie spodniej w porównaniu z warstwą wierzchnią części silnika. Postawił wiele pytań na które należy w przyszłości odpowiedzieć. Pomoże to opracować taki dodatek do oleju, który zapobiegnie tworzeniu osadów w silniku gazowym oraz zbyt szybkiej destrukcji olejów smarowych.

Stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska spełnia wszelkie wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 roku poz. 595 z późniejszymi zmianami), wobec czego wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie mgr inż. Ireneusza Stanucha do publicznej obrony rozprawy doktorskiej pod tytułem „**Wpływ związków krzemu na formowanie depozytów mineralnych oraz degradację oleju smarowego w silnikach zasilanych biogazem w rzeczywistych warunkach eksploatacji**” oraz o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

Jan Cebule