



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska

**Dr hab. Aneta Magdziarz, prof. AGH**

Kraków, 1 września 2022 r.

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr inż. Joanny Wnorowskiej**

**pt.: "Badania wybranych właściwości paliw w celu wypełnienia założeń gospodarki obiegu zamkniętego"**

**wykonanej pod opieką naukową dr hab. inż. Sylwestra Kalisza  
na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej**

### **1. Podstawa opracowania**

Podstawę opracowania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Wnorowskiej stanowi pismo prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina, Przewodniczącego Rady Dyscypliny *Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka* Politechniki Śląskiej z dnia 11.07.2022 r.

### **2. Ocena tematu rozprawy i jej zakres**

Rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Wnorowskiej była zrealizowana ze wsparciem dwóch projektów badawczych pt.: „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym” (Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej) i „Zawaansowana obróbka wstępna i charakteryzacja biomasy dla efektywnej produkcji energii elektrycznej i ciepła, BioEffGen” (NCBiR). Oba projekty dotyczyły zrównoważonego rozwoju i gospodarki obiegu zamkniętego, które są niezwykle istotne z punktu widzenia ochrony klimatu, pozyskiwania nowych źródeł energii i wykorzystania potencjału energetycznego paliw niskokalorycznych i odpadów.

Praca doktorska Pani Joanny Wnorowskiej liczy 188 stron i składa się z sześciu głównych rozdziałów obejmujących część literaturową (wprowadzenie i opis stanu badań), cel, zakres i tezy pracy oraz część badawczą obejmującą metodologię prowadzenia badań, wyniki badań i wnioski końcowe. Należy podkreślić, że każdy podrozdział przedstawiający wyniki badań zakończony jest podsumowaniem, co bardzo ułatwia zrozumienie omawianych zagadnień. Na końcu rozprawy znajduje się spis tabel, ilustracji oraz obszerna bibliografia obejmująca 223 pozycje (w tym 5 pozycji, w których Doktorantka jest współautorem).

Pracę rozpoczyna streszczenie, w którym Doktorantka uzasadnia konieczność badania właściwości paliw stałych w celu wypełnienia założeń idei Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) oraz przedstawia zakres wykonanych prac eksperymentalnych, obejmujących badanie wpływu dodatków glinokrzemianowych na właściwości niskojakościowych paliw stałych z wykorzystaniem nowoczesnych metod instrumentalnych (m.in. TGA, SEM-EDS).

We „Wprowadzeniu” Doktorantka przedstawia: i) różnice pomiędzy tzw. Gospodarką Liniową, a Gospodarką Obiegu Zamkniętego, ii) omawia zasady GOZ w aspekcie ubocznych produktów spalania oraz iii) opisuje rolę paliw stałych zwracając szczególną uwagę na biomasę i paliwo odpadowe tzw. RDF tj. analizuje powstające zanieczyszczenia podczas spalania paliw stałych oraz zaznacza możliwość występowania procesów korozji i żużlowania, które powodują problemy eksploatacyjne i są konsekwencją składu chemicznego paliwa.

W rozdziale 2 Pani Joanna Wnorowska dokonuje przeglądu stanu wiedzy dotyczącej badań wybranych właściwości paliw stałych, które mogą być spalane zgodnie z GOZ. Najpierw opisuje proces przygotowania peletów, który uwzględnia rozkład wielkości cząstek i wpływ zawartości wilgoci surowca na właściwości produktu końcowego. Podrozdział 2.2 dotyczy analizy termogravimetrycznej. Doktorantka wnikliwie dokonuje przeglądu literaturowego dotyczącego badań procesu spalania paliw stałych z wykorzystaniem techniki TGA oraz omawia parametry termiczne, które można uzyskać na podstawie wyników TGA (charakterystyczne temperatury, wskaźnik zapłonu i spalania oraz parametry kinetyczne), które posłużą jej w dalszej części pracy do wyznaczenia charakterystyki badanych paliw. Następnie w podrozdziale 2.3 omawia proces korozji powierzchni ogrzewalnych kotła wywołany obecnością chloru, który znajduje się w paliwie. Wyczerpująco opisuje glinokrzemianowe dodatki paliwowe tj. haloizyt i kaolin, których zadaniem jest zmniejszenie powstawania osadów popiołowych, a w konsekwencji ograniczenie procesu korozji. Istotną część rozdziału 2 stanowi opis odpadów z pojazdów wycofanych z eksploatacji, a dokładnie pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych (Automotive Shredder Residue - ASR). Wykorzystanie potencjału energetycznego ASR również wpisuje się w ideę GOZ. Zainteresowanie Doktorantki takim odpadem jest niewątpliwie dużym wyzwaniem, ponieważ jest to materiał mniej poznany, o zróżnicowanym składzie i zawiera znacznie większe ilości metali ciężkich niż biomasa czy typowy RDF, co oznacza, że badania i interpretacja wyników dotycząca ASR nie są łatwe. Część teoretyczną Doktorantka kończy opisując szczegółowo zachowanie się metali ciężkich m.in. Cd, Ni, Cr, Pb, Zn, Hg i Cu i wpływ chloru na ich emisję podczas procesu spalania paliw stałych (podaje liczne równania potencjalnych reakcji tlenków metali z chlorem i innymi tlenkami) oraz zwraca uwagę na występowanie zjawiska wymywalności tych szkodliwych substancji.

W rozdziale 3 Autorka definiuje cel, zakres i tezy pracy. Głównym celem pracy było wykonanie badań eksperymentalnych dotyczących wpływu glinokrzemianowych dodatków na właściwości

fizykochemiczne paliw stałych niskiej jakości. Realizacja postawionego celu była możliwa dzięki zaplanowaniu i wykonaniu szerokiego spektrum badań i analiz. Doktorantka postawiła tezy, które wskazują na pozytywny wpływ glinokrzemianowych dodatków do paliw niskiej jakości podczas procesu spalania ograniczając ich korozyjny charakter oraz wskazała, że istnieje możliwość zagospodarowania ubocznych produktów spalania zgodnie z założeniami GOZ.

Uważam, że postawiony cel i zakres pracy są prawidłowe, a skoncentrowanie uwagi naukowej mgr inż. Joanny Wnorowskiej w obszarze badania potencjału energetycznego paliw stałych niskiej jakości zgodnie z założeniami GOZ jest w pełni uzasadnione. Należy podkreślić, że wykorzystanie odpadów na cele energetyczne i problemy eksploatacyjne, które występują podczas ich termicznej przemiany są zagadnieniami aktualnymi i wymagającymi dalszych badań, dlatego stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy bieżącej tematyki, istotnej z punktu widzenia poznawczego jak i utylitarne.

Część doświadczalną Doktorantka rozpoczyna od dokładnego opisu „Metodyki prowadzenia badań” (Rozdział 4). Do badań wytypowała cztery rodzaje biomasy lignocelulozowej, jedną próbkę materiału pobranego podczas rozdrabniania ześlomowanych samochodów tzw. ASR oraz dwa materiały glinokrzemianowe tj. haloizyt i kaolin. Wybór materiałów do badań jest trafny i odpowiednio uzasadniony. W tej części podaje ich parametry fizykochemiczne (również fotografie materiałów), co ułatwia dalszą lekturę pracy. Szczegółowy opis warunków przeprowadzonych eksperymentów rozpoczyna od procesu peletyzacji biomasy z dodatkami paliwowymi. Następnie opisuje analizę termograwimetryczną, za pomocą której przeprowadzała badania rozkładu termicznego wytypowanych biomas z dodatkiem paliwowym, podaje metodykę obliczeń parametrów kinetycznych na podstawie wyników otrzymanych z TGA oraz opis badań dotyczących interakcji dodatków glinokrzemianowych z KCl. Należy podkreślić, że oprócz metody termograwimetrycznej do badania interakcji między glinokrzemianem i KCl Doktorantka wykorzystwała stanowisko Pyłowej Komory Badawczej z zastosowaniem sondy osadczą, co istotnie poszerza obszar badań. Ostatni opis metodyki badań dotyczy retencji metali ciężkich podczas termicznej konwersji pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych i wpływu glinokrzemianowych dodatków. W tym podrozdziale Doktorantka podaje charakterystykę badanego odpadu (analizę techniczną i składu chemicznego). Badania z tego zakresu podzieliła na dwa etapy: analizę zawartości metali ciężkich w ASR podczas spalania i badania wymywalności metali ciężkich z powstałego popiołu. Reasumując, przedstawiony opis metodyki badań świadczy o tym, że Pani Joanna Wnorowska potrafi wykorzystać wiedzę teoretyczną, posiada umiejętność planowania i samodzielnego wykonywania badań eksperymentalnych.

W Rozdziale 5, który stanowi najistotniejszą i najobszerniejszą część pracy Doktorantka przedstawia i omawia wyniki swoich badań. Omówienie wyników rozpoczyna od analizy peletów i wpływu rodzaju biomasy, wilgoci i dodatku paliwowego na jakość otrzymanych peletów. Stwierdza, że haloizyt może być dodawany do biomasy na etapie przygotowania peletów. W części dotyczącej analizy termograwimetrycznej paliw z dodatkami przedstawia wyniki badań w postaci wykresów w kolejności DTG, DSC i TG. Logicznej byłoby najpierw przedstawić krzywe TG, następnie DTG (pochodna TG po czasie), a na końcu efekty cieplne w postaci DSC. W celu łatwiejszej interpretacji wpływu dodatku haloizytu należało porównać (przedstawić na jednym wykresie) wyniki dla danej biomasy i biomasy z różną ilością dodatku, bo to było celem pracy. Na podstawie uzyskanych danych termograwimetrycznych Doktorantka wyznaczyła

charakterystyczne temperatury przemiany i następnie parametry spalania w postaci wskaźników oraz przy użyciu metod Kissingera i Ozawy obliczyła energię aktywacji.

Badania interakcji glinokrzemianowych dodatków z KCl, który występuje w popiele biomasowym i determinuje korozję i zużłowanie (prowadzi do problemów eksploatacyjnych) Doktorantka wykonała przy użyciu metod termogravimetrycznych i w piecu laboratoryjnym dla czystego KCl, a nie dla popiołu biomasowego. Takie rozwiązanie niewątpliwie ułatwiło interpretację interakcji KCl z haloizytem i kaolinem. Szkoda jednak, że Doktorantka nie wykonała badań dla układu popiół biomasowy – dodatek glinokrzemianowy, wyniki mogłyby być interesujące. Na podstawie badań TGA wyznaczała efekty cieplne i zmianę masy w mieszankach KCl i dodatku. Natomiast morfologię i strukturę mieszanin po procesie przeprowadzonym w piecu laboratoryjnym analizowała z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej z EDS. W tej części pracy przedstawia wyniki w postaci zdjęć struktury badanych materiałów oraz składu chemicznego wyznaczonego metodą EDS. W podsumowaniu pisze: „*Powyższe może świadczyć o powstawaniu  $KAlSiO_4$  lub  $KAlSi_2O_6$* ”, jest to tylko przypuszenie. Moim zdaniem w tym momencie brakuje analizy składu fazowego (metodą XRD), która pomogłaby w interpretacji uzyskanych wyników. Zakończenie tego rozdziału stanowi prezentacja wyników badań uzyskanych w skali półtechnicznej z wykorzystaniem sondy osadczej. Moim zdaniem czas pomiaru był zbyt krótki aby otrzymać jednoznaczne wyniki. Niemniej próba podjęcia takich badań przez Doktorantkę zasługuje na uznanie, ponieważ tego typu pomiary są trudne i wymagają dużego doświadczenia.

Podrozdział 5.4 dotyczy retencji metali ciężkich podczas termicznej konwersji pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych (ASR) w obecności dodatku glinokrzemianowego. Doktorantka wyznaczyła zawartość metali ciężkich oraz współczynnik retencji w popiele dennym oraz w spalinach. Uzyskane wyniki badań pozwoliły jej na stwierdzenie, że obecność haloizytu wpływa korzystnie na retencję metali ciężkich w popiele badanego ASR, natomiast wpływ kaolinu nie jest istotny. W przypadku badania wymywalności metali ciężkich Doktorantka uzyskała wyniki, na podstawie których stwierdza, że oba analizowane dodatki glinokrzemianowe powodują zmniejszenie ilości wymywanego cynku i niklu. Dla pozostałych pierwiastków nie uzyskała takiej tendencji.

Rozprawę doktorską zamyka rozdział 6 zawierający wnioski końcowe ze zrealizowanych w ramach niniejszej pracy badań, które kończą się rozważaniami Doktorantki na temat propozycji dalszych prac.

Analizując stronę edytorską rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że jest ona poprawnie zredagowana. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, a rysunki i wykresy są czytelne co ułatwia lekturę.

### **3. Ocena rozprawy**

Przedstawioną rozprawę doktorską oceniam bardzo dobrze. Omawiane zagadnienia są aktualne, a uzyskane wyniki badań mogą być wykorzystane w sektorze energetycznym. Wielokryterialna analiza paliw stałych niskiej jakości dowodzi, że Doktorantka posiada wiedzę i umiejętności do badania i analizy zagadnień z zakresu spalania paliw alternatywnych oraz problemów eksploatacyjnych, które mogą się pojawić podczas tego procesu. Praca jest oryginalna i posiada duży potencjał o charakterze praktycznym. Za główne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- Realizację badań i analizę wpływu dodatków paliwowych na etapie przygotowania paliwa do spalania tj. podczas procesu peletyzacji.
- Wykonanie szczegółowej analizy parametrów termicznych badanych biomas z dodatkiem haloizytu podczas procesu spalania.
- Określenie wpływu haloizytu i kaolinitu na rozkład KCl z wykorzystaniem metod termogravimetrycznych jak również wyników badań ze skali półtechnicznej.
- Badania popiołu z powstałego z ASR pod kątem zawartości metali ciężkich i wskazanie wpływu dodatku paliwowego na retencję metali ciężkich w tym popiele.

Podczas lektury pracy nasunęły mi się pewne spostrzeżenia, pytania i komentarze, które będą istotne podczas dyskusji w trakcie obrony niniejszej pracy, a mianowicie:

- We "Wprowadzeniu" (1.2.1.) brakuje szerszego opisu właściwości fizykochemicznych popiołów, ze szczególnym zwróceniem uwagi na skład chemiczny i temperatury topliwości, szczególnie jeżeli omawiane są zagadnienia żużlowania i korozji. Warto byłoby wspomnieć o mechanizmach powstawania depoztów.
- Str. 25: Doktorantka pisze „*ma silne działanie korozyjne ze względu na swój skład (chlorki i bromki sodu, potasu...*” w jakiego rodzaju popiołach występują znaczne ilości bromków?
- Rys. 2.1 niepoprawnie zaznaczona temperatura zapłonu i maksymalnego piku (prawdopodobnie błąd edytorski).
- Str. 39: Doktorantka pisze „*Siarka, chlor i fluor zawarte w spalinach reagują z tlenem. W wyniku tego procesu na powierzchniach narażonych na korozję tworzy się warstwa tlenku.*” – chyba był to skrót myślowy, proszę o wyjaśnienie i doprecyzowanie?
- W podrozdziale 2.4.2 szczegółowo opisano mechanizm odparowania metali ciężkich podczas spalania stałych paliw odpadowych. Doktorantka nie podaje jednak o jakich dokładnie paliwach/odpadach pisze, przecież nie wszystkie zawierają znaczne ilości Cd, Hg, Pb czy Zn?
- Reakcje przedstawione w podrozdziale 2.4.2 są reakcjami heterogenicznymi. W zapisie równania powinien być podany stan skupienia każdego z reagentów (w kilku równaniach brakuje takiego zapisu).
- Tab. 4.4 i 4.5 przedstawia skład chemiczny haloizytu i kaolinu wyrażony w postaci tlenkowej. Jaką metodą był wyznaczony? Brakuje tej informacji w pracy. Ponadto znając skład chemiczny popiołu można było policzyć wskaźniki szlakowania i żużlowania, które są istotne z punktu widzenia ewentualnych problemów eksploatacyjnych pojawiających się podczas spalania paliw niskiej jakości.
- Tab. 4.4: W składzie chemicznym haloizytu wykazano znaczną ilość żelaza (wynika to prawdopodobnie z pochodzenia minerału). Czy obecność żelaza w haloizycie ma wpływ na rolę jaką ma pełnić podczas rozkładu termicznego biomasy?
- W Tab. 4.8-4.10 podano analizę techniczną i składu chemicznego badanego odpadu ASF porównując ją z danymi dla RDF (wyniki na podstawie literatury). Łatwiej byłoby porównać oba materiały gdyby podana była morfologia RDF, niestety brakuje tego w opisie.
- Str. 99: Doktorantka stwierdza, że „*...dodanie haloizytu może nieznacznie, zarówno pozytywnie jak i negatywnie, wpłynąć na wartość wytrzymałości mechanicznej...*”. Takie stwierdzenie jest nieprecyzyjne i wprowadza pewnego rodzaju zamieszanie.
- Na str. 103 Doktorantka wskazuje, że różnice pomiędzy przebiegami krzywych DTG wynikają z różnej zawartości celulozy, hemicelulozy i ligniny w biomacie. Jest to prawda, ale czy była

robiona analiza składu strukturalnego badanych biomas? Niewątpliwie uzyskane wyniki pomogły by w interpretacji wyników termogravimetrycznych.

- Podczas interpretacji wyników badania wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych na rozkład KCl (podrozdz. 5.3.1) wskazana byłaby znajomość składu fazowego analizowanego haloizytu i kaolinitu.
- Rys. 5.16 i jego interpretacja na str. 120: proszę o szersze wyjaśnienie stwierdzenia: „*Ten etap wyjaśniany jest jako kinetycznie kontrolowana rekombinacja tlenu glinu i krzemionki do struktury metakaolinu*”. Jaki to jest efekt egzo- czy endotermiczny?
- Podrozdział 5.4. Retencja metali ciężkich: z czego mogą wynikać różnice w retencji metali ciężkich przy zastosowaniu haloizytu i kaolinu? Oba dodatki to glinokrzemiany? Co jest elementem różniącym je czy są przesłanki świadczące o tym, że może mogą być stosowane wymiennie?

Pragnę podkreślić, że powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny, nie umniejszają wartości naukowej recenzowanej pracy i mam nadzieję, że zostaną wykorzystane w dalszej pracy naukowej Autorki.

## 5. Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Wnorowskiej stanowi rozwiązanie istotnego problemu naukowego dotyczącego wykorzystania paliw niskiej jakości zgodnie z założeniami GOZ. Stwierdzam, że Doktorantka wykazała się dojrzałością naukową: umiejętnie wytyczyła cel pracy, zaplanowała i zrealizowała szereg badań eksperymentalnych, następnie dokonała analizy otrzymanych wyników oraz sformułowała wnioski końcowe. Uważam, że mgr inż. Joanna Wnorowska wykazała, że posiada ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie naukowej energetyka oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

W pełni przekonana uważam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Wnorowskiej pt.: "Badania wybranych właściwości paliw w celu wypełnienia założeń gospodarki obiegu zamkniętego" spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone Art. 13.1. Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz przepisami wprowadzającymi Ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1669). **Wobec powyższego stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktorantki do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.**

