



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Wydział Inżynierii Środowiska i
Energetyki

dr hab. inż.
Wojciech Adamczyk
Profesor Polśl

Gliwice, 12.08.2021 r.

Recenzja

Podstawą do opracowania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Kuneckiego „Badania procesów usuwania rtęci ze spalin z wykorzystaniem glinokrzemianowych sorbentów otrzymywanych z popiołów lotnych”

promotor: dr hab. inż. Magdalena Wdowin, prof. instytutu
promotor pomocniczy: dr inż. Emil Hanc

było pismo Dyrektora Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
prof. dra hab. inż. Krzysztofa Galosa.

Ocena celowości podjętej tematyki

Treść pracy doktorskiej jest zgodna z tytułem i obejmuje prace badawcze w zakresie wykorzystania popiołów lotnych klasy F i C jako materiałów używanych do syntezy sorbentów o strukturze zeolitu X i A wraz z ich aktywacją solami srebra i żelaza w celu zwiększenia zdolności sorpcyjnych rtęci elementarnej z gazu. Głównym celem rozprawy doktorskiej było opracowanie nowej dwustopniowej receptury syntezy zeolitów z popiołów lotnych. Autor nie ograniczył swojej pracy wyłącznie do zagadnień związanych z badaniami nad syntezą zeolitów X i A, ale opracował i zbudował prototypowy układ pomiarowy służący do badań efektywności usuwania rtęci elementarnej przez sorbenty stałe ze strumienia zanieczyszczonych gazów. Specyficzna budowa zeolitów nadaje im szereg cech, gdzie z punktu widzenia omawianego w pracy zagadnienia badawczego najważniejszymi są: wymiana jonowa, zdolność do adsorpcji, cechy molekularno-sitowe oraz własności katalityczne. W ramach badań laboratoryjnych została wykonana charakterystyka chemiczna i mineralogiczna materiałów wyjściowych oraz uzyskanych sorbentów w ramach pracy badawczej Doktoranta.

Podjęta przez Autora tematyka jak najbardziej wpisuje się w aktualne trendy ukierunkowane na ograniczenie emisji szkodliwych gazów do atmosfery oraz innych zanieczyszczeń, w tym właśnie rtęci pochodzącej ze źródeł antropogenicznych, a także ograniczenie wpływu ubocznych produktów spalania (UPS), w postaci m.in.: popiołów lotnych na zmiany środowiskowe. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 roku, jak wspomina Autor, popiół lotny będący UPS został skasyfikowany jako odpad. Zgodnie z przytoczonymi przez Doktoranta danymi, można stwierdzić, iż popioły lotne w Polsce stanowią znaczną część w ogólnym bilansie odpadów z wyłączeniem odpadów komunalnych, na co zwraca uwagę Doktorant. Ze względu na duże koszty składowania, poszukiwane są różne

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Techniki Ciepłej

ul. Konarskiego 22, pok. 54, 44-100 Gliwice
+48 32 237 23 78 Wojciech.Adamczyk@polsl.pl



Wydział Inżynierii Środowiska i
Energetyki

dr hab. inż.
Wojciech Adamczyk
Profesor PolŚl

sposoby zagospodarowania UPS popiołów lotnych. Ze względu na szereg właściwości fizykochemicznych, jak wspomina Autor, popioły lotne mają potencjał do wykorzystania np.: jako źródło krzemu i glinu, które to stanowią główny budulec w procesie syntezy zeolitów. Otrzymane zeolity mogą być wykorzystane do ograniczenia emisji rtęci ze spalin, a tym samym spełnione byłoby założenie gospodarki obiegu zamkniętego.

Przedstawione uzasadnienie podjęcia tematu przez Autora jest jak najbardziej poprawne, a podejmowana tematyka bez wątpienia będzie miała pozytywny wpływ na środowisko.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że tematyka rozprawy doktorskiej została wybrana prawidłowo, a całość podjętej pracy uwarunkowana była nie tylko potrzebami naukowo-badawczymi, ale przede wszystkim jej potencjalnymi efektami praktycznymi.

Rozprawę Doktorant zawarł na 146 stronach tekstu zasadniczego. Praca jest bogata w formy graficzne, zawiera wykaz skrótów, symboli i oznaczeń, spis tabel, rysunków oraz wymagane przepisami streszczenie w języku polskim, brak streszczenia w języku angielskim. Spis literatury zawiera pozycje, z których większość stanowią prace opublikowane po 2016 roku.

Ocena rozprawy

Praca doktorska została podzielona na 9 głównych rozdziałów. W recenzji skoncentruję się na omówieniu metodologii podjętej przez Autora, w celu osiągnięcia zdefiniowanego celu pracy. Uważam, iż zaproponowany przez Autora podział jest akceptowalny, choć rozdziały 1, 2, 3, 4, 5 i 6, będące elementem teoretycznym, stanowią znaczącą część dysertacji, bo aż 55 storn. Myślę, że rozdział 4 mógłby być pominięty lub znacznie skrócony ze względu na fakt, iż w dysertacji, główna uwaga ukierunkowana jest na formę rtęci elementarnej, co zostało omówione w następnym rozdziale. W rozdziale 6 brakuje wyjaśnienia znaczenia fuzji termicznej oraz syntezy hydrotermicznej będącej podstawą dysertacji, które to stanowią podstawę dwustopniowej syntezy zeolitów z popiołów lotnych.

W części eksperymentalnej (rozdział 7) zaproponowany przez Autora podział dla poruszonych zagadnień jest w mojej ocenie poprawny choć wymagałby odpowiedniego połączenia z rozdziałem 8. Autor szczegółowo opisał sposób wytwarzania materiałów zeolitowych typu X oraz A w oparciu o zmodyfikowaną dwustopniową metodę syntezy. Opis metody syntezy dwustopniowej zawarty na rysunku 9 powinien właśnie znaleźć się we wspomnianym wcześniej rozdziale 6. W omawianym rozdziale Autor opisał przeprowadzoną analizę jakościową, ilościową składu chemicznego, strukturalną, morfologiczną poszczególnych próbek oraz wyznaczył stężenie rtęci całkowitej (referencyjne) w wytworzonych materiałach zeolitowych. W mojej ocenie zaproponowana metodyka prowadzonych analiz, a w szczególności wykonanie analiz chemicznych i fizycznych sorbentów o strukturze zeolitów X i A wytworzonych z popiołów w oparciu od dwustopniową syntezę łączącą hydrotermalną syntezę materiału oraz fuzję termiczną jest poprawna.



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Wydział Inżynierii Środowiska i
Energetyki

dr hab. inż.
Wojciech Adamczyk
Profesor Polśl

W kolejnej części rozdziału siódmego Doktorant zaproponował metodologię badawczą, mającą na celu zweryfikowanie efektywności wychwytu rtęci elementarnej z syntetycznego gazu (argon + rtęć) na zbudowanym stanowisku laboratoryjnym SBPR-1, wykorzystując sorbenty stałe o strukturze zeolitów. Nie do końca jasne jest zastosowanie argonu jako gazu obojętnego, brak wyjaśnienia, dlaczego właśnie argon został wybrany do testów. Szkoda, że Autor nie zachował odpowiedniej stronności przy opisie rysunków 12, 13 oraz 14. Dla osoby nieuczestniczącej w badaniach bardzo trudna jest identyfikacja poszczególnych elementów aparatury badawczej na wspomnianych rysunkach.

Kontynuując rozdział 7 Autor przystąpił do analizy efektywności adsorpcji rtęci z gazów spalinowych wykorzystując instalację prototypową znajdującą się na Wydziale Energetyki i Paliw, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W kolejnych podrozdziałach omówione zostały próbki badanych materiałów oraz warunki pracy instalacji w trakcie prowadzonych badań. Przedstawione przez Autora informacje są w tym przypadku wystarczające do przeprowadzenia właściwych analiz.

Rozdział 8 został podzielony na dwie podstawowe części. W pierwszej poddawane są szczegółowej analizie próbki użytych popiołów lotnych. Zaproponowana metodyka została szczegółowo opisana w rozdziale 7, dlatego też sugerowałem połączenie rozdziałów. Następnie przanalizowano własności chemiczne, mineralogiczne zeolitów wyjściowych oraz zmodyfikowanych materiałów zeolitowych według procedury opisanej w rozdziale 7. W mojej ocenie wyniki analiz dla poszczególnych materiałów są bardzo obszerne i wartościowe z punktu widzenia badań naukowych. W podrozdziale 8.4 Doktorant skoncentrował się na badaniu efektywności wychwytu rtęci elementarnej z gazu syntetycznego. Przyjęta metodologia opisu wyników badań laboratoryjnych jest poprawna. Analogiczne analizy zostały przeprowadzone w rozdziale 8.5 dla badania wychwytu rtęci z gazu nośnego wzbogaconego spalinami.

Rozdział 10 stanowi podsumowanie rozprawy doktorskiej Autor zwrócił w nim szczególną uwagę na metodologię prowadzonych badań oraz uzyskane wyniki analiz laboratoryjnych. Podkreślone zostało kompleksowe podejście do badania możliwości wykorzystania popiołów lotnych do wytwarzania sorbentów o strukturze zeolitów.

Osiągnięcie postawionych celów przez Doktoranta zostało uzyskane między innymi poprzez szczegółową analizę własności chemicznych i mineralogicznych zastosowanych próbek oraz poprzez szczegółowe badania laboratoryjne.



Wydział Inżynierii Środowiska i
Energetyki

dr hab. inż.
Wojciech Adamczyk
Profesor PolśŚ

W trakcie czytania rozprawy nasuwają się pewne uwagi, które w przyszłości mogłyby być rozważone:

- a. Wielostopniowa numeracja rozdziałów w znacznym stopniu utrudnia czytanie pracy
- b. Moim zdaniem rozdziały 7 oraz 8 powinny być ze sobą sparowane, gdzie po opisie danej metody stosowanej do analizy wytworzonych sorbentów powinny znaleźć się wyniki testów wykonanych dla zeolitów wyjściowych, nieaktywowanych SEM oraz aktywowanych
- c. Brak opisu poszczególnych elementów stanowiska badawczego na rysunkach 12, 13 oraz 14
- d. Na rysunku 14 brak informacji na temat przytoczonych przykładowych materiałów do badań
- e. W opisie rysunków 15 oraz 16 nie wyjaśniono znaczenia użytego oznaczenia linii zielonej oraz czerwonej
- f. Nie zastosowano numeracji równań, w mojej ocenie stosowanie pogrubionej czcionki dla równań jest niepoprawne,
- g. Moim zdaniem zaproponowany zapis równań matematycznych przez Doktoranta odbiega od przyjętych standardów prac naukowych
- h. Co oznacza g_n w równaniu $V_t \cdot g_n$? Spis symboli wydaje się być niekompletny
- i. Na stornie 86 w punkcie a) Autor używa słowa piec co w omawianej aplikacji jest niepoprawne. „Piec” nie służy tutaj do produkcji ciepła, a jedynie jest to urządzenie do wytwarzania wymaganych do analizy spalin, bardziej poprawne było by użycie nazwy jak „wytwornica spalin”
- j. W wielu miejscach pracy występują różnice w wielkości zastosowanej czcionki
- k. Pojawiają się urwane myśli lub rozpoczęte nawiasy (przykład str. 8, akapit drugi)
- l. Wielkość czcionek na rysunkach powinna być dopasowana do wielkości czcionki tekstu zasadniczego

Powyższych uwagi nie należy odczytywać jako zarzutów. Analizując pracę chciałbym zwrócić uwagę na fakt dużej wartości badawczej prezentowanych wyników. *Niemniej jednak należy zauważyć zasadniczy mankament pracy, Doktorant poświęcił sporą uwagę na badania laboratoryjne, jednakże brakło już zapału na opracowanie tekstu dysertacji.* Praca jest dość chaotyczna, co jednak nie umniejsza jej merytorycznej wartości. Czasem można spotkać skróty myślowe, które wynikają zapewne z biegłej znajomości realizowanej przez Doktoranta tematyki, ale ich ilość mieści się „w normie”. Pokrótkce przedstawię komentarze i uwagi, które powinny zostać wyjaśnione podczas publicznej obrony:

- a. Nie do końca jasne jest zastosowanie argonu jako gazu obojętnego, brak wyjaśnienia, dlaczego właśnie argon został wybrany do testów
- b. Skąd wynikała wartość zadanego stężenia 40 ug/m^3 ? W typowych instalacjach przemysłowych, gdzie paliwem jest węgiel kamienny lub brunatny, emisje rtęci wachają się w przedziale $10\text{-}30 \text{ ug/Nm}^3$ (USR) w zależności od warunków spalania
- c. m^3 odnoszą się do wartości rzeczywistych czy odniesione są do warunków



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Wydział Inżynierii Środowiska i
Energetyki

dr hab. inż.
Wojciech Adamczyk
Profesor Polśl

normalnych?

- d. Nie wyjaśniono przyjętego założenia określającego stabilny przepływ, „gdzie stężenie rtęci elementarnej nie powinno przekroczyć +/- 1 ug/m³”, dlaczego nie zastosowano warunku procentowego do analizy stabilności stężenia? Przy niższych wartościach zadanego stężenia błąd 1 ug/m³ może sięgać nawet 10% (10 ug/m³)
- e. Dlaczego nie przanalizowano wpływu składu spalin na efektywność wychwytu rtęci przez zastosowane materiały?
- f. Dlaczego na stanowisku laboratoryjnym nie przanalizowano spadku ciśnienia wywołanego umieszczeniem badanego materiału? Parametr ten może mieć szczególne znaczenie na etapie kameralizacji wyników badań

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości pracy doktorskiej, a recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej w części eksperymentalnej dla podjętego tematu badawczego. Analiza uzyskanych przez Doktoranta wyników testów laboratoryjnych wnosi wiele wartościowych informacji, zarówno możliwych do dalszego wykorzystania w pracach eksperymentalnych, aplikacyjnych, jak i naukowych. Na szczególne podkreślenie zasługuje biegłość Autora w omawianej tematyce, dodatkowo Doktorant pewnie porusza się w obszarze eksperymentalnym oraz w zakresie analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych. Sformułowane cele naukowe zostały przez Doktoranta osiągnięte. Mimo uwag o charakterze dyskusyjnym pracę oceniam pozytywnie.

Oryginalność i główne walory rozprawy

Doktorant zrealizowała bardzo szeroki zakres badań i uzyskał znaczną liczbę danych pozwalających na szczegółową analizę opracowanych sorbentów. Zakres zrealizowanej pracy stanowi oryginalny dorobek Doktoranta, który bez wątpienia jest wartościowy pod względem naukowym i praktycznym.

Uzyskany w trakcie realizacji pracy materiał jest bardzo interesujący i z pewnością wart dalszej popularyzacji poprzez publikacje oraz konferencje naukowe. **Należy tutaj podkreślić, że Doktorant jest już autorem lub współautorem kilku publikacji naukowych w wysoko punktowanych czasopismach z listy JCR, co jest niewątpliwym sukcesem.**

Wniosek końcowy

Na podstawie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej, biorąc pod uwagę przedstawione wcześniej uwagi i spostrzeżenia stwierdzam, że przedstawiona przez Pana mgr inż. Piotra Kuneckiego rozprawa pt. „Badania procesów usuwania rtęci ze spalin z wykorzystaniem glinokrzemianowych sorbentów otrzymywanych z popiołów lotnych” spełnia w całości określone wytyczne z Rozporządzenie Ministra Nauki I Szkolnictwa Wyższego.

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Techniki Ciepłej
ul. Konarskiego 22, pok. 54, 44-100 Gliwice
+48 32 237 23 78 Wojciech.Adamczyk@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Techniki Ciepłej

dr hab. inż.
Wojciech Adamczyk
Profesor PolSI

Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie naukowej, w której prowadzony jest przewód doktorski, dowodzi także jego umiejętność samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych.

Wobec powyższych faktów wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku
Dr hab. inż. Wojciech Adamczyk prof. PolSI

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Techniki Ciepłej
44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 22
tel. 32 237 16 61, 32 237 23 41, 32 237 22 12

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Techniki Ciepłej
ul. Konarskiego 22, pok. 54, 44-100 Gliwice
+48 32 237 23 78 Wojciech.Adamczyk@polsl.pl