

Prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Wydział Górnictwa i Geoinżynierii
Katedra Górnictwa Odkrywkowego
e-mail: biega@agh.edu.pl

Kraków, 13.05.2016 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Marka CHYCA**

pt.: *„Ocena środowiskowych i użytkowych aspektów stosowania wybranych dodatków paliwowych dla kotłów węglowych małej mocy”*

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Edeltrauda Helios-Rybicka.

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest Pismo dr hab. inż. Stanisława Pruska, Naczelnego Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa w imieniu Rady Naukowej GIG z dnia 04 kwietnia 2016 roku, dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy.

2. Celowość podjęcia tematu

Podjęcie tematu „Ocena środowiskowych i użytkowych aspektów stosowania wybranych dodatków paliwowych dla kotłów węglowych małej mocy” jest ważne i celowe z utylitarne punktu widzenia, szczególnie uwzględniając wpływ takich dodatków na zanieczyszczenie atmosfery wynikające z niskiej emisji. Ponadto brak jest opracowań określających skalę ekologicznych i jednocześnie użytkowych skutków stosowania dodatków paliwowych (na rynku jest kilka komercyjnych) dedykowanych tym urządzeniom.

We wstępie Doktorant wprowadził do tematu rozprawy i przedstawił motywację podjęcia badań tzn. analizując skład chemiczny handlowo dostępnych dodatków paliwowych, opracowanie składu dodatku paliwowego, który wykaże dużą skuteczność w ograniczeniu powstawania sadzy, nie będzie toksyczny wobec badanych bakterii glebowych i jednocześnie nie wpłynie korozyjnie na elementy konstrukcyjne kotła.

Przeprowadzone badania, zdaniem Doktoranta, mogą stanowić podstawę opracowania nowego dodatku paliwowego i być wykorzystane do uzyskania patentu. Zgłoszenie patentowe krajowe i międzynarodowe zostało już dokonane.

Doktorant sformułował cel i tezy rozprawy.

Głównym celem jest ocena skutków działania dodatków paliwowych w kontekście ich składu chemicznego oraz opracowanie własnej kompozycji ekologicznego dodatku paliwowego charakteryzującego się porównywalną z komercyjnymi dodatkami skutecznością działania w kierunku zapobiegania powstawaniu sadzy.

Doktorant, po przeprowadzeniu analizy danych literaturowych dotyczących warunków spalania sprzyjających powstawaniu szczególnie niebezpiecznych dla środowiska zanieczyszczeń oraz po przeprowadzeniu badań wstępnych, sformułował tezy rozprawy.

- niewłaściwie dobrany skład chemiczny dodatku do paliw stałych dla kotłów węglowych małej mocy powoduje negatywne skutki środowiskowe i użytkowe,
- dodatki do paliw stałych zawierające związki miedzi i chloru mogą być odpowiedzialne za wzrost zawartości trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w produktach spalania,
- dodatki do paliw stałych mogą przyczyniać się do korozji elementów ceramicznych i metalowych kotła oraz armatury kotłowej,
- możliwe jest opracowanie efektywnego dodatku paliwowego zmniejszającego ilość powstającej sadzy w procesie spalania węgla kamiennego bez udziału chloru, miedzi i siarki bazując na tetratlenku trżelaza (Fe_3O_4).

Zakres rozprawy przedstawiono w sposób zwięzły, przejrzysty i wyczerpujący.

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 122 strony. W pracy zachowano prawidłowe proporcje między częścią teoretyczną – przeglądem literatury (ok. 1/3 objętości pracy) i częścią eksperymentalną. W bibliografii (155 pozycji) znaczną część (77%) stanowią publikacje obcojęzyczne z ostatnich lat.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Metodyka pracy

Doktorant przedstawił charakterystykę zastosowanych kotłów (dwufunkcyjny kocioł węglowy o mocy 29,1 kW i jednofunkcyjny kocioł o mocy 23 kW), które wytypowano do badań ze względu na popularność stosowania w wielu krajach Europy (kocioł dwufunkcyjny) i możliwość oceny bezpieczeństwa ekologicznego (kocioł jednofunkcyjny). Jako paliwo wykorzystano węgiel kamienny i drewno sosnowe – jednorazowo spalano 25 kg węgla typu orzech i 3 kg sezonowanego drewna sosnowego.

Wprowadzano dodatki paliwowe stosowane komercyjnie (Sadpal, Kalnit, Diavolina) oraz opracowany przez Doktoranta (SAS), które miały zapewnić właściwą pracę instalacji C.O. i ograniczyć powstawanie sadzy. Fakt nadmiernego gromadzenia się sadzy na powierzchni wymienników ciepła i przewodów kominowych oraz uciążliwość ich oczyszczania w sezonie grzewczym zainspirowały Doktoranta do prowadzenia badań i opracowania skutecznego ekologicznie i spełniającego warunek ekonomiczny dodatku paliwowego.

Przy pomocy chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID) prowadzono ocenę jakościową sadzy – oznaczanie 16 związków zaliczanych do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) a ocenę ilościową przeprowadzono metodą wzorców zewnętrznych. Tą techniką oznaczano również zawartość dioksyn i furanów – polichlorowanych dibenzo-para-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/F) w próbkach popiołu.

Urządzeniem TruSpec oznaczano w sadzy zawartość: węgla, azotu i wodoru; optycznym spektrometrem emisyjnym zawartość metali (kadmu, miedzi, chromu, manganu, ołowiu, cynku) i metaloidu (arsenu) a techniką zimnych par oznaczano rtęć.

Oprócz tego prowadzono analizy termiczne: termogravimetryczną (Thermogravimetric Analysis – TGA) i różnicową kalorymetrię skaningową (Differential Scanning Calorimetry – DSC) dla zbadania wpływu temperatury na zmiany masy substancji w funkcji czasu oraz zmiany różnicy strumienia cieplnego do próbki i do próbki odniesienia.

Zastosowano również kamerę termowizyjną do badań paleniska oraz analizator spalin do ich analizy na zawartość: ditlenku siarki, tlenków azotu, tlenku węgla i tlenu.

Do oceny toksyczności sadzy wybrano dwa gatunki bakterii glebowych: pałeczki ropy błękitnej (*Pseudomonas aeruginosa*) i laseczki siennej (*Bacillus subtilis*) a wpływ sadzy na wybrane parametry fizjologiczne roślin prowadzono z wykorzystaniem rzodkiewnika pospolitego (*Arabidopsis thaliana* L.).

Dla zoptymalizowania proporcji składników, opracowanego przez Doktoranta dodatku paliwowego SAS, przyjęto plan sympleksowy eksperymentu stopnia trzeciego dla mieszanin trójskładnikowych a dla optymalizacji dawkowania tego dodatku paliwowego przyjętym kryterium była sprawność kotła.

Ocenę korozji materiałów konstrukcyjnych kotła przy stosowaniu dodatków paliwowych przeprowadzono przy zastosowaniu mikroskopii skaningowej – Scanning Electron Microscopy (SEM) z mikroanalizą rentgenowską – Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX).

Biorąc pod uwagę: dobór tematu, problem badawczy, cel rozprawy jak również zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że:

- rozpatrywany problem stanowi zagadnienie naukowe w dziedzinie „Inżynieria Środowiska” – ocena skutków działania dodatków paliwowych w kontekście ich składu chemicznego,
- problem badawczy obejmujący określenie środowiskowych i użytkowych aspektów stosowania wybranych dodatków paliwowych dla kotłów węglowych małej mocy został rozwiązany poprawnie i samodzielnie,
- praca zawiera nowe elementy: autorską metodę opracowania własnej kompozycji ekologicznego dodatku paliwowego,
- poprawnie dobrano i zastosowano metody badawcze,
- poprawna jest interpretacja uzyskanych wyników – w przypadku tej pracy podkreślić należy zastosowanie metody analizy porównawczej (ilościowo-jakościowe) próbek sadzy techniką elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR, ESR) umożliwiającego określenie gęstości spinowej sadzy przy zastosowaniu autorskiego dodatku paliwowego.

Zagadnienia naukowe rozwiązane samodzielnie przez Doktoranta

Rozdziały od 6 do 10 to najważniejsza część rozprawy – stanowi rezultat samodzielnej pracy Doktoranta. Przedstawia wyniki pracy, do których należą:

- opis przyjętej metodyki badań laboratoryjnych i aparatury badawczej,
- opracowanie nowego (autorskiego) dodatku paliwowego do paliw stałych,
- wyniki badań laboratoryjnych nad określeniem wpływu stosowania dodatków paliwowych na emisję zanieczyszczeń,
- wyniki badań wybranych efektów środowiskowych dodatków paliwowych,
- wyniki badań wpływu dodatków paliwowych na korozję materiałów konstrukcyjnych kotła.

Dodatkowym wartościowym elementem pracy jest przeprowadzona analiza SWOT – (mocne strony – Strengths), (słabe strony – Weaknesses), (szanse w otoczeniu – Opportunities) i (zagrożenia w otoczeniu – Threats) opracowanego dodatku paliwowego pozwalająca na przyjęcie strategii przy ukierunkowaniu komercyjnym.

Oryginalność pracy polega głównie na:

- zastosowaniu nowoczesnych metod do oznaczania efektów środowiskowych – interakcji biologicznych sadzy otrzymanych w wyniku spalania z zastosowaniem dodatków paliwowych,

- zastosowaniu unikalnej metody do oznaczania efektów użytkowych – określenia związku pomiędzy stosowaniem dodatków paliwowych i występowaniem wzmożonej korozji materiałów konstrukcyjnych kotła,
- opracowaniu i zastosowaniu autorskiego dodatku paliwowego (SAS) ograniczającego powstawanie sadzy w kotłach węglowych małej mocy.

Prawidłowość rozważań, uzyskanych wyników i wniosków

W pracy został sformułowany problem badawczy i postawiona teza.

Został sformułowany następujący cel naukowy pracy – ocena skutków działania dodatków paliwowych w zależności od ich składu chemicznego oraz opracowanie własnego dodatku paliwowego, który zniweluje niekorzystne skutki środowiskowe i poprawi skuteczność zapobiegania w powstawaniu sadzy.

Wybrane metody oznaczenia istotnych parametrów środowiskowych i użytkowych oraz analiza danych eksperymentalnych zastosowane w pracy pozwoliły uzyskać wiarygodne wyniki, które udowodniły sformułowane tezy pracy.

Ocena znajomości przedmiotu zagadnienia przez Doktoranta i uwagi krytyczne

W rozprawie wykazano się przeglądem literatury obejmującym 155 pozycji, w tym 119 pozycji to literatura obcojęzyczna.

Doktorant podkreśla, że opisane w literaturze badania procesów spalania paliw stałych oraz zagadnienia związane z ograniczeniem emisji zanieczyszczeń są nadal nie wyjaśnione. Niejednokrotne podejście różnych autorów do zagadnień oceny jakości powietrza z procesów spalania w kotłach małej mocy – niska emisja i niewielki wpływ stosowanych dodatków paliwowych na poprawę tego stanu, stanowiło wyzwanie do opracowania własnego dodatku paliwowego i wypracowania metod analizy środowiskowo-użytecznych, co wymagało dużej wiedzy Doktoranta.

Doktorant wypracował procedurę badawczą i potwierdził jej przydatność. Dokonał tego stosując do oceny parametrów środowiskowych:

- zawartość w sadzy: wybranych metali, 16 WWA oraz gęstość spinową jako miarę koncentracji rodników,
- zawartość dioksyn (PCDD/F) w popiele paleniskowym,
- zawartość wybranych gazowych zanieczyszczeń chemicznych w spalinach.

Doktorant przygotował również sposób oceny parametrów użytkowych:

- występowanie korozji,
- sprawność cieplna kotła.

W ocenie sprawności cieplnej kotła, Doktorant dostrzega również aspekt środowiskowy – wysoka sprawność powoduje mniejsze zużycie paliwa i wpływa na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń z jednostki ilości energii cieplnej.

5. Uwagi dyskusyjne i wątpliwości

Po przeczytaniu ocenianej rozprawy doktorskiej nasuwają mi się wątpliwości i pytania.

Wiadomo, że spalanie paliw nieodnawialnych w kotłach małej mocy powoduje m. in. emisję zanieczyszczeń pyłowych i ze względu na ochronę zdrowia podlegają ocenie zarówno pył drobny PM_{10} jak i pył respirabilny $PM_{2.5}$. W związku z tym moje pytanie brzmi:

1. Dlaczego w ramach przeprowadzonych badań nie wykonano tak ważnego parametru jakim jest ocena wpływu dodatków paliwowych na emisję cząstek stałych z instalacji C.O.?

W celu wyznaczenia parametrów sygnału i przeprowadzenia analizy próbki stosuje się przeważnie wzorce zewnętrzne. Najczęściej używanym wzorcem jest trwały rodnik 1-1-difenylo-2-pikrylohydrazyl, zwany w skrócie DPPH. Moje pytanie brzmi:

2. Dlaczego wybrano sulfo krzemian sodowo aluminiowy – ultramarynę jako wzorzec w pomiarach rezonansu paramagnetycznego (EPR), a nie zastosowano wzorca, znacznie popularniejszego, jakim jest DPPH?

Wyniki przedstawionych badań wskazują, że zastosowanie opracowanego dodatku paliwowego (DP), jak również komercyjnie dostępnych DP zwiększa emisję tlenków azotu (NO_x). Pytanie brzmi:

3. Czy była rozważana modyfikacja składu dodatku paliwowego w kierunku ograniczenia tego negatywnego efektu ?

6. Uwagi szczegółowe i redakcyjne

Rozprawa została bardzo starannie zredagowana przez Doktoranta. Znalazłam jedynie kilka drobnych błędów:

- str. 15 – (wiersz 4 g) jest „...Niska emisja to problemem...”, powinno być „...Niska emisja to problem...”,
- str. 23 – (wiersz 5 g) jest „... zanieczyszczeń emitowanych...są trudne”, powinno być „...zanieczyszczeń emitowanych...jest trudne ...”,

- str. 25 – (wiersz 7 g) jest „Skład pyłów... własności...”, powinno być „Skład pyłów... właściwości...”
- str. 37 – (wiersz 9 d) jest „polskim rynku dostępny są...”, powinno być „polskim rynku dostępne są...”
- str. 49 – (wiersz 10 g) jest „pomocy urządzenia TrusPec ...”, powinno być „pomocy urządzenia TruSpec ...”
- str. 87 – (wiersz 15 g) jest „próbek kontrolnych i z hodowanych z...”, powinno być „,„,próbek kontrolnych i hodowanych z...”
- str. 97 – (wiersz 4 d) jest „ metodyka pośrednio...w składzie chemicznego...”, powinno być „metodyka pośrednio... składu chemicznego...”

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęcie tematu badawczego i założenia rozprawy doktorskiej uważam za celowe, prawidłowo uzasadnione i mieszczące się w dyscyplinie inżynierii środowiska.

Doktorant wykazuje bardzo dobrą wiedzę na temat wpływu na środowisko i korozję materiałów konstrukcyjnych kotła, dodatków paliwowych stosowanych w kotłach małej mocy oraz dobrą znajomość metodyki pomiarowej określającej te zależności.

Dowiódł umiejętności samodzielnego formułowania problemów naukowych oraz prowadzenia badań dla ich rozwiązania wraz z analizą i prezentowaniem wyników. Przeprowadził innowacyjne badania – słabo rozeznane i opisane w literaturze dla rozpatrywanych dodatków paliwowych oraz opracował nowy dodatek paliwowy dla kotłów małej mocy.

W moim przekonaniu, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marka CHYCA pt. „Ocena środowiskowych i użytkowych aspektów stosowania wybranych dodatków paliwowych dla kotłów węglowych małej mocy”, przygotowana pod opieką promotora – prof. dr hab. inż. Edeltraudy Helios-Rybickiej, spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim w rozumieniu Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Stawiam również wniosek do Wysokiej Rady o wyróżnienie rozprawy.

