



WYDZIAŁ BIOCHEMII, BIOFIZYKI I BIOTECHNOLOGII

dr hab. Dariusz Latowski

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marka Chyca

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

Promotorem jest Pani Prof. dr hab. Edeltrauda Helios-Rybicka.

1. Podstawa prawna: pismo Pana Prof. dr. hab. inż. Stanisława Pruska, Naczelnego Dyrektora Głównego Instytutu Górniczo-Hutniczego w imieniu Rady Naukowej GIG z dnia 4 kwietnia 2016 roku dotyczące przygotowania poniższej recenzji.

2. Ogólna ocena

Rozprawę doktorską Pana mgr. inż. Marka Chyca oceniam, jako bardzo dobrą i wnioskuję do Rady Naukowej GIG o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

3. Uzasadnienie oceny

Rozprawa doktorska cechuje się **znakomicie dobraną tematyką**. Tematyka ta dotyczy bowiem nie tylko ciągle słabo poznanej jeszcze roli dodatków paliwowych i mechanizmu ich działania w samym procesie spalania, ale także skutków środowiskowych i technologicznych, zarówno spalania z dodatkami, jak i produktów tego procesu. Badane w pracy produkty spalania to głównie sadza, ale też, choć w mniejszym stopniu, popiół. Istotność podjętej tematyki podkreśla również fakt, że poprzez bardzo dobry warsztat metodyczny i logistyczny rozprawy, poruszane i wyjaśniane w niej problemy naukowe dotyczą kluczowych aspektów gospodarczych Polski i wielu krajów świata.

We wstępie Autor podkreśla rolę węgla kamiennego, jako podstawowego bogactwa naturalnego Polski, różnicując jednocześnie skutki ekologiczne spalania paliw kopalnych w instalacjach energetyki zawodowej i kotłach małej mocy. Aspekt ekologiczny stosowania węgla kamiennego jako paliwa jest dodatkowo poszerzony o zagadnienia związane z wpływem jego wydobycia na środowisko, a każde stwierdzenie Autora jest uzasadnione stosownie dobraną bibliografią. Na uwagę zasługuje fakt, że spośród 155 zacytowanych pozycji literaturowych aż **niemal 90% stanowią prace opublikowane po roku 2000**. Z jednej strony dowodzi to dojrzałości naukowej Doktoranta, a z drugiej jest dowodem jak bardzo aktualny temat wybrał na Swoje naukowe zainteresowania.

Tematyka rozprawy Pana Marka Chyca wpisuje się też doskonale w ogólnoswiatową debatę na temat efektów spalania węgla, ale nie jest jednym z wielu głosów krytykujących węgiel, jako źródło energii, lecz stanowi bardzo dobrze udokumentowaną propozycję udoskonalenia korzystania z tego paliwa tak, aby proces jego spalania był możliwie najbardziej przyjazny, zarówno dla środowiska, jak i rozwiązań technologicznych. Poza tym, że tematyka pracy została dobrana tak, że bardzo dobrze wiąże aspekt naukowy rozprawy z gospodarką, to jest również istotnym głosem w dyskusji społeczno-politycznej związanej ze spalaniem węgla, wskazując wyraźnie na ogromny potencjał możliwości sprawiających, że węgiel może być użytecznym źródłem energii.

Na podkreślenie zasługuje też fakt bardzo dobrej zgodności zawartości rozprawy z jej tytułem. Rozprawa obejmuje ocenę zdecydowanej większości najważniejszych aspektów środowiskowych i użytkowych związanych ze stosowaniem analizowanych dodatków, co czyni ją interdyscyplinarną i bardzo wzmacnia jej charakter aplikacyjny. Innowacyjny charakter działań Doktoranta został doceniony już na wczesnym etapie Jego badań przez Małopolski Fundusz Stypendialny, którego Pan Marek Chyc był beneficjentem w ramach programu „Doctus”.

Cele rozprawy zostały sformułowane jasno i bardzo ambitnie. Doktorant podjął się badań naukowych, które z jednej strony miały pokazać skutki stosowania dodatków paliwowych i powiązać je z ich składem chemicznym, a z drugiej zaowocować opracowaniem dodatku paliwowego o zminimalizowanych efektach ubocznych. W sformułowanych celach widać znakomitą umiejętność Doktoranta do praktycznego stosowania wiedzy naukowej. Co więcej, zaplanowane cele zostały w całości zrealizowane. Pan Marek Chyc jasno przedstawił skutki stosowania dodatków paliwowych na środowisko, organizmy i elementy konstrukcyjne kotłów. Opracował również dodatek paliwowy, który przez niezależnych ekspertów został uznany za nowatorcki na tyle, aby był ujęty w zgłoszeniu patentowym, jako tzw. dodatek ekologiczny.

Uzasadnienie celów badawczych przedstawił Pan mgr Marek Chyc przez poprawne sformułowanie czterech **tez badawczych**, których trafność potwierdził przeprowadzonymi samodzielnie badaniami zwięźle podsumowanymi w końcowych częściach pracy („Podsumowanie wyników badań”, „Wnioski końcowe”).

Bardzo wysoko oceniam również całościowy **plan badań** opisanych w rozprawie. Uważam go za przemyślany, mocno osadzony w aktualnej wiedzy biologiczno-chemiczno-technologicznej dotyczącej spalania węgla w kotłach małej mocy i przede wszystkim zrealizowany z zastosowaniem **szerokiego i adekwatnego warsztatu metodycznego**. W ramach rozprawy Doktorant badał cztery dodatki paliwowe, w tym jeden własnego autorstwa. Dobór dodatków uważam za poprawny. Dodatki różniły się składem chemicznym pozwalającym na wyciąganie ogólnych wniosków dotyczących zależności składu dodatków od ich właściwości i efektów środowiskowo-użytkowych ich zastosowania. Autor testował dodatki w dwóch typach kotłów, tj. kotle niemiałowym *Hercules* i kotle miałowym o mniejszej mocy *SAS*. W swoich badaniach posługiwał się m. in. takimi metodami jak

chromatografia (głównie chromatografia gazowa), różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia elektronowa, dyfraktometria rentgenowska, optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), spektrometria elektronowego rezonansu paramagnetycznego czy elektroforeza natywna. Przedstawione metody są wykorzystywane powszechnie w badaniach biochemicznych, biofizycznych, chemicznych i technologicznych. Rzadko jednak zdarza się, aby były zastosowane przez jednego badacza w jednym projekcie. Dowodzi to znakomitych umiejętności eksperymentalnych Doktoranta. Opis metod w rozprawie jest dość oszczędny, ale jest to zrekompensowane wyraźnym wskazaniem artykułów prezentujących szczegóły stosowanych procedur. **Wysoko oceniam również opis swoistego rodzaju ewolucji stosowanych modeli w planie optymalizacji opracowanego przez Autora składu dodatku paliwowego.** Jest to opis bardzo elegancki, oparty na mocnych podstawach merytorycznych, ale też na doskonałych umiejętnościach analitycznych Pana Marka Chyca. Część dotycząca doboru składu dodatku paliwowego kończy się zwięzłą, ale bardzo trafną dyskusją doboru modelu i uzyskanych dzięki niemu informacji. Dyskusja ta jeszcze raz potwierdza bardzo dobre zdolności planowania eksperymentu i krytycznej analizy założeń i wyników własnych badań.

Bardzo cenny z naukowego, ale i praktycznego punktu widzenia jest również opis optymalizacji składu nowo opracowanego dodatku paliwowego. Zawiera on np. informacje o możliwych źródłach kluczowego składnika dodatku paliwowego, jakim jest tetratlenek trżelaza (Fe_3O_4), w tym uwzględnia zastosowanie odpadu z produkcji bieli tytanowej (siarczanu(VI) żelaza(II)) w jego produkcji.

W rozprawie przedstawiono wyniki badań wpływu stosowania dodatków paliwowych na emisję zanieczyszczeń, w tym dioksyn, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), wybranych substancji wolnorodnikowych, metali ciężkich i metaloidów. Poza analizami fizykochemicznymi procesu spalania i jego produktów, a także ich wpływu na korozję materiałów konstrukcyjnych kotłów, Doktorant umiejętnie przeanalizował rolę dodatków paliwowych w oddziaływaniu sadzy na organizmy roślinne, a w przypadku mikroorganizmów dodatkowo zdolność wybranych składowych sadzy do biodegradacji. W badaniach z zastosowaniem techniki elektronowego rezonansu paramagnetycznego zwrócił uwagę na związek gęstości spinowej sadzy z zawartością WWA, a tym samym wskazał trend dalszych analiz sadzy z wykorzystaniem tej techniki badawczej.

Podsumowanie wyników badań stanowi w moim odczuciu również bardzo wartościową część pracy i to nie tylko dlatego, że jest rzeczywistym, zwięzłym zbiorem najważniejszych faktów uzyskanych w wyniku badań prowadzonych przez Doktoranta, ale stanowi kolejny dowód dojrzałości naukowej Pana mgr. inż. Marka Chyca. Dojrzałość ta przejawia się m. in. we wnikliwej krytycznej analizie SWOT nowo opracowanego dodatku, w analizie możliwości i zagrożeń jego komercjalizacji czy wreszcie w niezwykle cennej, ze względu na praktyczne zastosowanie, ilościowej i jakościowej

analizie dawkowania nowo opracowanego dodatku w porównaniu z innymi badanymi przez Doktoranta. Poza wysokim poziomem merytorycznym również formalna strona rozprawy nie budzi moich zastrzeżeń i jest zgodna z ustawowymi wymogami stawianymi rozprawom doktorskim.

4. Uwagi

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marka Chyca pod względem edytorskim została przygotowana bardzo starannie i znalezienie uchybień w tym względzie nie było zadaniem łatwym. Co ciekawe, drobnych błędów językowych było mniej w opisie części eksperymentalnej pracy, mimo iż zajmowała ona blisko dwa razy więcej stron (62-strony około 10 bardzo drobnych uwag) niż we wstępnej części pracy stanowiącej opis aktualnego stanu wiedzy (37 stron, około 13 uwag edytorskich).

Chciałbym zwrócić uwagę Doktoranta na zasadność unikania w przyszłości powtórzeń przekazu niemal identycznych, czy bardzo zbliżonych treści. Przykłady:

str. 9, linia 1: „(...) korozja siarczanowa dotyczy głównie elementów ceramicznych, z których często zbudowane są przewody spalinowe (...)” można było to pominąć bo 20-linijek niżej (str. 9 linia 21) jest zdanie mówiące to samo, tj.: „Korozja siarczanowa wywiera negatywny wpływ na ceramiczne elementy przewodów spalinowych (...)”.

Str. 15, linia 30: stwierdzenie: „(...) dane z monitoringu są powszechnie dostępne w Internecie, dzięki czemu społeczeństwo jest informowane o ewentualnym zagrożeniu.(...)” jest powtórzone w nieco tylko innej formie na str. 17 (linia 2): „(...)Stacje te poprzez Internet udostępniają wyniki pomiarów (...) dzięki czemu społeczeństwo ma dostęp do informacji o aktualnym stanie powietrza(...)”.

Str. 18, linia 4 pod rys. 3: „(...) Najwyższe stężenie pyłu zawieszono zarejestrowano w Zakopanem i Krakowie, najniższe w Olkuszu i Tarnowie.(...)” i nieco bardziej uszczegółowiona informacja na str. 19 pod rys. 4: „(...)Najmniejsze zapylenie powietrza w okresie zimowym rejestrują zwykle stacje monitoringu w Tarnowie i Olkuszu, najwyższe w Krakowie, Zakopanem i Skawinie.(...)”.

Każdą z tych zduplikowanych informacji można było zamieścić w rozprawie tylko raz a tam, gdzie to koniecznie, nieznacznie ją doprecyzować.

Nieliczne i drobne błędy stylistyczne obejmują:

str. 12, pierwsze zdanie pod tabelą 1: zamiast „o badania” powinno być napisane „w badaniach”,

str. 13, linia 20: powinno być „skład tlenkowy pyłu, zawartość metali”,

str. 13, linia 27: cytochrom P450 nie jest enzymem, a jedynie substratem w reakcji enzymatycznej,

str. 37, linia 15 pod rys. 9 powinno być „dostępne są brykiety” zamiast „dostępny są brykiety”,

str. 43, linia 2: powinno być: ”W badaniach” zamiast „Badaniach”,

str. 68, linia 8: sformułowanie „moczony wodą” w moim odczuciu nie mieści się w kanonie języka naukowego i estetycznego.

Nieliczne i drobne znalezione błędy edytorskie to:

str. 6, linia 2: brak litery „e” w słowie „acetonitryl”,
str. 10, reakcja 2: w ułamku dziesiętnym jest kropka, a w języku polskim powinien być przecinek,
str. 15, rys. 2 i str. 16 rys. 3: oś odciętych powinna być opisana,
tabela 9 powinna mieć nr 10, a tabela 10 nr 9, bo w tekście wymieniana jest przed tabelą 9 (str. 43 Tab. 10, a Tab. 9 dopiero pierwszy raz wspomniana jest na str. 44),
tekst opisujący tabelę powinien wyprzedzać jej zamieszczenie, co nie jest zastosowane w przypadku tabeli 11 na str. 45,
str. 46, linia 18: skrót „Fig. 1” powinien być użyty w nawiasie,
str. 48, linia 23: niepotrzebny znak zamknięcia nawiasu po wyrazie „Hercules”,
str. 49: cenne byłoby podanie składu pożywki do hodowli roślin tak jak zrobiono to w przypadku hodowli bakterii,
str. 60 linia 1: przypuszczam, że funkcja celu oznaczona jako „ $f_2(c)$ ” miała być oznaczona skrótem „ $f_2(\pi)$ ”,
str. 90, linia 1: powinno być „sadge” zamiast „szadge”.
str. 97, linia 5 pod rys. 44: powinno być „na zmiany składu” zamiast „na zmiany w składzie”.

Mam też kilka uwag dotyczących stosowania skrótów:

- w wykazie skrótów i akronimów brak skrótu „WWK”, który pojawia się pierwszy raz w Tab. 3 na str. 21, a wyjaśniony jest dopiero na stronie 76,
- str. 13, linia 1: skróty powinny być wyjaśniane przy ich pierwszym użyciu – PMS nie jest wyjaśniony,
- ponieważ rozprawa ma charakter interdyscyplinarny cenne byłoby również doprecyzowanie kryterium podziału frakcji zanieczyszczeń pyłowych, aby każdy czytelnik rozumiał, co dokładnie kryje się np. pod pojęciem PM₂₅.

Wysoki poziom rozprawy doktorskiej, wielorakość metod i interdyscyplinarny charakter zachęcają do podjęcia dyskusji naukowej z jej Autorem. Okazją do takiej dyskusji są następujące kwestie:

4.1. str. 11, linie 23 i 29: czy podane numery norm ISO opisujące oznaczanie 16 WWA są podane poprawnie? Odnoszę wrażenie, że chodzi o tę samą normę, a błąd polega na przestawieniu cyfr (ISO 13859:2014 i ISO 13895).

4.2. W rozprawie doktorskiej Pan mgr inż. Marek Chyc bardzo rzetelnie omówił wpływ spalania węgla i jego produktów na parametry biologiczne. Jednak, w czasie czytania pracy odczuwałem pewien dyskomfort w związku ze stosowaniem przez Autora następujących skrótów: TEQ, TEF, A, k, WWT. Jaki jest związek między pojęciami oznaczonymi przez te skróty? Ciekawość moją wzbudziła

również tabela 4 na str. 23, gdzie w celach porównawczych zebrano wskaźniki emisji zanieczyszczeń, ale przedstawiono je w różnych jednostkach, czasami jako ngTEQ/kg, czasami jako g, mg lub µg/kg, a kiedy indziej jako g/GJ. Z czego wynika taka różnorodność i co jest przeszkodą, aby jednostki, w celach łatwiejszego porównania, ujednolicić? Ponadto, czy pisząc na str. 76 (ostatnia linijka) „równoważnik toksyczności”, Autor miał na myśli „równoważnik kancerogenności”?

4.3. Nie znalazłem w pracy wyjaśnienia roli nadwęglanu sodu w nowo opracowanym dodatku paliwowym, chociaż Autor wyczerpująco i bardzo fachowo omówił znaczenie dwóch pozostałych składników. W moim odczuciu Doktorant nie poruszył też roli tego składnika w omawianiu efektów zastosowania planu sympleksowego w optymalizacji składu dodatku, a byłoby to wartościowe, bo jak wskazuje Tab. 14, największe, ale też najmniejsze pokrycie wymiennika sadzą było obserwowane w nieobecności nadwęglanu sodu. Proszę o wyjaśnienie tych dwóch kwestii, tym bardziej, że w podsumowaniu eksperymentalnej optymalizacji składu dodatku Doktorant napisał: „(...)najistotniejszym składnikiem okazał się być Fe_3O_4 , jednak jego skuteczne działanie wymagało obecności pozostałych składników mieszaniny(...)” i później „(...)zwiększanie udziału nadwęglanu sodu, bądź azotanu potasu z jednoczesnym zmniejszeniem udziału tetratlenku trizelaza jest niekorzystne ze względu na spadek skuteczności działania dodatku paliwowego(...)”. Jaki, zdaniem Autora, może być mechanizm tego zjawiska i jaką rolę może odgrywać w nim nadwęglan sodu?

4.4. Pewne niezrozumienie budzi też tabela 21 na str. 69. W rozprawie Autor posługiwał się nazwami dodatków paliwowych. W przypadku oznaczania dikosyn i furanów w popiele odstąpił od tej zasady, co w moim odczuciu nie tylko nie służy logicznej spójności pracy, ale wywołuje też pewien niepokój, jak przyporządkować dane z kolumny zatytułowanej „wybrane składniki dodatku paliwowego” do omawianych wcześniej dodatków. Proszę o wyjaśnienie, z czego wynika taka zmiana konwencji w tej części rozprawy, jak należy wiązać składniki podane w tabeli z omawianymi w rozprawie dodatkami? Ponadto rys. 27 przedstawia dane zaprezentowane we wspomnianej tabeli 21. Należy unikać prezentacji tych samych danych na kilka sposobów w jednym opracowaniu naukowym.

4.5. Bardzo podobał mi się w rozprawie opis dotyczący dioksyn. Doktorant oznaczał ich zawartość w popiołach i jest to jak najbardziej poprawne metodycznie. Ciekawi mnie jednak, co zdecydowało, że akurat w tym wypadku zrezygnował z analizy sadzy, która w ramach pracy Doktoranta była badana wnikliwie. Autor pisze o dioksynach, że ta klasa związków „jest zwykle oznaczana w popiele i spalinach” (str. 70, linia 6). Czy znane są metody oznaczania dioksyn w sadzy?

4.6. Jako bardzo cenne uważam zastosowanie przez Doktoranta pojęcia „dioksynowego odcisku palca” w aspekcie mechanizmu działania dodatków paliwowych. Z rys. 28 wnioskuję, że w analizie

„dioksynowego odcisku palca” nie uwzględniono nowego dodatku *SAS*. Jeżeli moje wnioskowanie jest słuszne, to czym podyktowana jest rezygnacja z takiej analizy? Ponadto, gdyby na rys. 28 podane były nazwy dodatków, a nie wybrane ich składniki, wnioski płynące z tego rysunku byłyby z pewnością bardziej jednoznaczne.

4.7. W ramach analiz aktywności enzymatycznej różnych izoform dysmutazy ponadtlenkowej w *Arabidopsis thaliana* traktowanym sadzą zróżnicowaną stosowanym dodatkiem Autor zaobserwował wzrost aktywności izoform miedziowo-cynkowych w roślinach traktowanych sadzą powstałą z dodatkiem *Sadpal*. Czym można tłumaczyć to zjawisko?

5. Wniosek końcowy

Rozprawa Pana mgr inż. Marka Chyca pt. „Ocena środowiskowych i użytkowych aspektów stosowania wybranych dodatków paliwowych dla kotłów węglowych małej mocy”, przygotowana pod opieką Pani Promotor, Prof. dr hab. Edeltraudy Helios-Rybickiej, spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.)

tj.:

- stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego, jakim są użytkowe i ekologiczne aspekty stosowania wybranych dodatków paliwowych,
 - wykazuje bardzo dobrą wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie – inżynieria środowiska,
 - świadczy o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (Art. 13, pkt.1),
- a dodatkowo ma częściowo charakter pracy projektowo-technologicznej, doskonale wpisującej się w pożądaną, szczególnie w Polsce, współpracę nauki z przemysłem (Art. 13 pkt. 3).

Rozprawa jest też opatrzona streszczeniem w języku angielskim, co jest wymogiem zapisanym w Art. 13 pkt. 6 wspomnianej wyżej ustawy.

Wobec powyższego wnioskuję o przyjęcie rozprawy Pana mgr inż. Marka Chyca i dopuszczenia Doktoranta do dalszych procedur związanych z nadaniem stopnia doktora nauk technicznych.

Dominik Sobuski