

Kraków, dn. 10 marca 2018 r.

Prof. dr hab. inż. Barbara Tora
Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców
Wydział Górnictwa i Geoinżynierii
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Agnieszki Klupy pt:
OCENA ZAWARTOŚCI SUROWCÓW KRYTYCZNYCH
W POLSKICH POPIOŁACH LOTNYCH

Podstawa formalna

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa z dnia 24. stycznia 2018 r. Recenzja została opracowana zgodnie z Ustawą z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym, tekst jednolity Dz. U. 2018 r. poz. 138. oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 3 października 2014 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim ..., Dz.U. 2014 r, poz. 1383)

Recenzowana rozprawa doktorska, której promotorem jest prof. Zdzisław Adamczyk, została zrealizowana w Głównym Instytucie Górnictwa. Rozprawa powstała w ramach projektu: „Assessment of Possible Recycling Directions Of Heavy & Rare Metals Recovered From Combustion Waste Products – RareAsh”, współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w ramach konkursu The 2nd ERA-MIN Joint Call 2014 w Głównym Instytucie Górnictwa w latach 2015–2018. Autorka brała udział w realizacji projektu jako członek zespołu badawczego.

Wybór tematu

Praca jest poświęcona analizie zawartości surowców krytycznych w odpadach energetycznych (popiołach lotnych) powstających w różnych technologiach spalania węgla. Spośród kilkunastu surowców krytycznych będących metalami, Autorka skupiła się na pierwiastkach ziem rzadkich, z uwagi na rosnące zapotrzebowania na nie na rynkach światowych.

Autorka stwierdziła, że zróżnicowanie składu fazowego i chemicznego surowców krytycznych wynika w głównej mierze z jakości spalanego paliwa, w tym obecności składników mineralnych oraz od warunków spalania, głównie temperatury panującej w kotle, mającej zasadnicze znaczenie dla formowania składu fazowego wytwarzanych odpadów energetycznych i wiązania w tych składnikach pierwiastków ziem rzadkich.

Na świecie prowadzonych jest aktualnie duża (ponad 400) ilość projektów dotyczących pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich (REE), co świadczy o ogromnej wadze problemu. Wyniki przedstawione przez Doktorantkę wskazują na celowość podjęcia tematyki odzysku metali ziem rzadkich z odpadowych produktów spalania węgla enerygetycznego a popioły lotne mogą być traktowane jako surowce antropogeniczne REE.

Zwiększenie możliwości wykorzystania popiołów lotnych z elektrowni jest jednym z najważniejszych kierunków strategicznych związanych z wdrażaniem dyrektywy odpadowej Parlamentu Europejskiego i może stanowić element czystych technologii węglowych, pozwalając na ochronę naturalnych zasobów i zmniejszenie ilości odpadów.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa została zredagowana na 171 stronach tekstu w ośmiu rozdziałach.

Rozdział pierwszy zawiera wprowadzenie, w którym Autorka przedstawiła zarys polityki surowcowej Unii Europejskiej w zakresie surowców krytycznych.

W rozdziale drugim Autorka przedstawiła cele i tezę pracy. Rozdziały trzeci, czwarty i piąty zawierają przegląd dotychczasowych badań nad surowcami krytycznymi, opis technologii spalania węgla oraz analizę występowania pierwiastków ziem rzadkich w węglu kamiennym i w popiołach lotnych. W rozdziale szóstym przedstawiono sposób pobierania próbek do badań oraz metodykę badań. Rozdział siódmy zawiera wyniki badań oraz ich omówienie. Autorka poddała analizie wyniki oznaczenia składu fazowego, składu chemicznego popiołów lotnych z kotłów konwencjonalnych i fluidalnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego i węgla brunatnego. Zgodnie z celem pracy Autorka szczególną uwagę zwróciła na zawartości surowców krytycznych. Ósmy rozdział zawiera podsumowanie i wnioski.

Wykaz literatury zawiera sto pięćdziesiąt pięć pozycje, warto podkreślić, że Autorka wykorzystwała również najnowsze publikacje (z 2017 roku). Autorka dołączyła spis tabel i rysunków. Szkoda, że nie umieściła w pracy wykazu skrótów, wobec dużej ich ilości w tekście. Język pracy jest poprawny, jasny, praca ma staranną korektę techniczną, choć – jak prawie zawsze – znaleźć można drobne potknięcia, które należy wyeliminować w trakcie przygotowywania wyników do druku.

Ocena merytoryczna

Autorka zrealizowała cel naukowy pracy - przeprowadziła ocenę wpływu technologii spalania węgla na koncentrację surowców krytycznych (w tym pierwiastków ziem rzadkich) w polskich popiołach lotnych; wykazała związek zawartości ziem rzadkich w polskich popiołach lotnych ze składem fazowym, oraz cel użyteczny - opracowała kryteria umożliwiające wskazanie popiołu lotnego optymalnego dla pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich, pod względem zawartości i form występowania.

Metodyka badań

Przedmiotem badań były popioły ze spalania węgla. Autorka przeprowadziła badania na 29 próbkach popiołów lotnych i popiołów dennych pochodzących z dziewięciu elektrowni: Łagisza, Jaworzno III, Jaworzno II, Siersza, Łaziska, Rybnik, Bełchatów, Czechowice, Stalowa Wola. Jedna próbka popiołów lotnych pochodziła ze spalania węgla brunatnego, pozostałe z węgla kamiennego. Próbki pochodziły z kotłów pyłowych (17 próbek) oraz kotłów fluidalnych (12 próbek) – 6 próbek popiołów lotnych, 6 popiołów dennych.

Badania popiołów obejmowały badania składu chemicznego i składu fazowego próbek w celu określenia rozkładu zawartości metali ziem rzadkich w próbkach popiołów oraz w minerałach. Skład chemiczny określono za pomocą spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (XRF), spektrometru mas ze wzbudzeniem plazmowym (FUS-ICP) (badania wykonane w Activation Laboratories – ACTALBS w Ancaster (Ontario, Kanada)), dyfraktometru rentgenowskiego (XRD), skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM/EDS). Badania rentgenograficzne zostały przeprowadzone metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Określenie morfologii i wielkości ziaren oraz składu pierwiastkowego i mineralnego na podstawie obserwacji powierzchni ziaren i mikroanalizy rentgenowskiej zostało przeprowadzone przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM i wsparte mikroanalizą rentgenowską.

Uzyskane wyniki Autorka bardzo dokładnie przeanalizowała przedstawiając szereg interesujących wniosków dotyczących wpływu technologii spalania węgla na koncentrację REE w popiołach lotnych, związek zawartości REE ze składem fazowym i chemicznym.

Odnośnie składu **fazowego** Autorka stwierdziła, że w kotłach konwencjonalnych opalanych węglem kamiennym głównymi fazami w popiołach lotnych są – szkliwo, mulit, kwarc, tlenki żelaza (hematyt, maghemit, magnetyt), inne spinele żelazowe, nie przepalona substancja organiczna. W popiołach lotnych z kotłów konwencjonalnych, opalanych węglem brunatnym, głównymi fazami są szkliwo i kwarc, a w porównaniu do odpadów pochodzących ze spalania węgla kamiennego występuje w większych ilościach anhydryt i wolne wapno i dodatkowo anortyt i gehlenit. Skład fazowy popiołów lotnych i popiołów dennych pochodzących z kotłów fluidalnych opalanych węglem kamiennym różni się zdecydowanie od składu popiołów lotnych z kotłów konwencjonalnych. W popiołach konwencjonalnych występują kwarc, illit, anortyt, anortoklaz, anhydryt, portlandyt, w popiołach lotnych fluidalnych obecny jest mullit, spinele, hannebachit, coqumbit i szkliwo, w popiołach dennych fluidalnych – sylwin, arkanit i syngenit.

Analizując skład **chemiczny** popiołów stwierdziła, że skład popiołów lotnych pochodzących z kotłów konwencjonalnych opalanych węglem kamiennym jest całkiem odmienny od popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego. Co przejawia się głównie wysokim udziałem CaO w tym ostatnim, jak również wyższym udziałem SO₃, a w konsekwencji niższymi udziałami pozostałych składników – głównie SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃.

Wpływ technologii spalania oraz rodzaju paliwa na zawartości surowców krytycznych w popiołach lotnych nie jest tak wyraźny, jak miało to miejsce w przypadku składu fazowego i głównych składników chemicznych.

Autorka zauważyła pewne tendencje do koncentracji niektórych pierwiastków wg technologii i rodzaju paliwa, bowiem najwyższe średnie zawartości występują:

- w kotłach konwencjonalnych opalanych węglem kamiennym – Co, Sb, Cr, Be i Ga,
- w kotłach konwencjonalnych opalanych węglem brunatnym – Nb,
- w kotłach fluidalnych opalanych węglem kamiennym:
 - popioły fluidalne – brak,
 - popioły denne fluidalne – W.

Najważniejszym wnioskiem przedstawionym przez Doktorantkę jest stwierdzenie, że istnieje wpływ technologii spalania oraz rodzaju paliwa na zawartości REE w popiołach lotnych. Najwyższe koncentracje tych pierwiastków obserwuje się w popiołach lotnych, pochodzących z kotłów konwencjonalnych opalanych węglem brunatnym.

W popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych występują wyższe koncentracje REE w porównaniu do popiołów pochodzących ze spalania tego samego paliwa w kotłach fluidalnych.

REE niezależnie od technologii spalania oraz rodzaju paliwa, występują zwykle w ziarnach o rozmiarze poniżej 20 μ m.

REE koncentrują się, niezależnie od technologii spalania, głównie w ziarnach polifazowych, rzadziej jednofazowych, wśród których należy wyróżnić szkliwo (z dominacją Si lub Ca), fazę ZnO, tlenki Fe i Ti.

W podsumowaniu Autorka stwierdziła, że „różnicowanie składu fazowego i chemicznego, w tym surowców krytycznych (REE), rozpatrywanych w niniejszej pracy, wynika najprawdopodobniej z dwóch przyczyn:

- jakości spalanego paliwa, w tym obecności w nim składników mineralnych, nośników REE...,
- warunków, głównie temperatury, panującej w kotle... ”. Opinia taka może stanowić syntetyczne wskazanie kierunków dalszych badań nad pozyskiwaniem REE z ubocznych produktów spalania.

Oryginalność dorobku naukowego Doktorantki

Oryginalnym osiągnięciem Doktorantki jest przeprowadzenie wnikliwej analizy wyników analizy chemicznej i fazowej popiołów ze spalania węgla kamiennego i brunatnego w kotłach konwencjonalnych i fluidalnych i określenie rozkładu zawartości REE w tych produktach.

Doktorantka opracowała autorską procedurę wyboru ziaren do analizy z uwagi na podwyższoną zawartość REE. Założenia do procedury odpowiadają parametrom próbek, o podwyższonej zawartości REE – wielkość ziaren poniżej 20 mikrometrów, kolor ziaren ciemnoszary. Wybór ziaren według propozycji Autorki pozwolił na uzyskanie udziału ziaren zawierających REE w wybranych produktach ok. 70%.

Na podstawie przeprowadzonych badań Autorka sformułowała kryteria dla wskazania

optymalnego popiołu lotnego dla pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich - popioły lotne powinny pochodzić z kotłów konwencjonalnych opalanych węglem brunatnym, uziarnienie powinno być niższe od 20 mikrometrów.

Uwagi

Autorka przedstawiła w pracy szczegółową analizę chemiczną i fazową popiołów lotnych z różnych elektrowni – szkoda, że w pracy nie znalazła się informacja jakie węgle (z jakich kopalń) są spalane w analizowanych instalacjach. Właściwości węgla wsadowego mają z najbardziej istotne znaczenie dla charakterystyki popiołów. Szerokie badania nad zawartością REE w polskich węgla były w ostatnich latach prowadzone m.in. w GIG-u i na AGH.

Autorka stwierdza, że obserwuje wyraźny wpływ technologii spalania i rodzaju paliwa na ich główne składniki chemiczne i skład fazowy popiołów – brakuje komentarza odnośnie parametrów spalanych węgli (węgle energetyczne spalane w różnych elektrowniach różnią się zdecydowanie składem substancji mineralnej).

Autorka stwierdziła brak korelacji zawartości REE z zawartością fosforu (str 135) – większość autorów (Olkuski, Całus-Moszko, Wdowin i in.) potwierdzają istotność tej korelacji – jak Doktoranta może skomentować taką rozbieżność.

Autorka wprowadziła (za Seredinem) wartość współczynnika perspektywicznego (C_{out}) - omówienie tego współczynnika jest bardzo lakoniczne – proszę o uściślenie.

Sposób pobierania próbek popiołów został krótko określony jako zgodny z PN-EN 14899:2006 Charakteryzowanie odpadów – brak opisu metodyki pobierania próbek, ich reprezentatywności.

Konkluzja recenzji

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Klupy pt:
Ocena zawartości surowców krytycznych w polskich popiołach lotnych odpowiada przewidzianym ustawowo wymogom.

Rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w uprawianej dyscyplinie naukowej jak i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Poziom merytoryczny i formalny rozprawy jest wysoki, co w pełni pozwala na pozytywną ocenę. Zasadne jest przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony, o co wnoszę w nawiązaniu do przywołanej na wstępie ustawy i przepisów przywołanego rozporządzenia.

