

Zabrze 14.01.2021

### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Gierada

pt. „Wykorzystanie karbonizatu z zużytych opon samochodowych, jako źródło paliwa alternatywnego, w aspekcie ochrony środowiska”

Podstawowym celem rozprawy doktorskiej była ocena możliwości wykorzystania karbonizatu z zużytych opon samochodowych jako źródło paliwa alternatywnego w aspekcie ochrony środowiska. Doktorant w dezyderacie dowodził prawidłowość tezy badawczej wskazującej, że ***odpowiedni udział i właściwości karbonizatu z opon samochodowych, jako zamiennika części paliwa (koksiku) w procesie spiekania rud żelaza, pozwala na wykorzystanie go jako paliwa alternatywnego, przy zachowaniu aspektów ochrony środowiska.***

Zakres badań obejmował:

1. analizę chemiczną, sitową, termiczną oraz fazową próbek karbonizatów oraz analizę tego paliwa w aspekcie odpadu niebezpiecznego,
2. próby spiekania rud żelaza z wykorzystaniem wytypowanych karbonizatów, jako zamiennika części koksiku,
3. analizę jakości uzyskanego spieku żelaza oraz produktów odpadowych z oceną wpływu stosowania tego paliwa na emisję do środowiska i spełnienia wymogów Konkluzji BAT dla spiekania rud żelaza,
4. analizę ekonomiczną stosowania karbonizatu, jako zamiennika części koksiku w procesie spiekania.

W pierwszej części pracy scharakteryzowano 9 próbek karbonizatów pochodzących z pirolizy opon oznaczając ich skład elementarny. Na podstawie składu chemicznego karbonizatów spośród badanych próbek do dalszych badań i prób technologicznych

wybrano dwa karbonizaty oznaczone jako 1 i 6. Jako kryterium wyboru przyjęto parametry istotne z punktu widzenia procesu spiekania tj. wysoką zawartość węgla, najniższy udział cynku oraz oleju pirolitycznego.

Badania technologiczne prowadzono z wykorzystaniem linii do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania rud żelaza i odpadów zlokalizowanej w Zakładzie Badań Procesów Surowcowych, Sieć Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach.

Metody analityczne stosowane w pracy to głównie: analiza sitowa, analiza fazowa z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, standardowa analiza chemiczna, ICP oraz badania termograwimetryczne w układzie analizator termiczny/kwadropułowy spektrometr masowy.

Wyniki przeprowadzonych badań stały się podstawą do sformułowania następujących wniosków:

- ✓ najwyższy efekt cieplny stwierdzono w przypadku karbonizatu 1 oraz karbonizatu 6. Z uwagi na temperaturę początku utleniania karbonizatu 1 może on w warunkach spiekania rud żelaza utleniać się wcześniej i powodować niekorzystne zjawisko rozszerzania frontu spiekania;
- ✓ cynk obecny w karbonizatach związany jest z siarką, tworząc siarczki, głównie sfaleryt i wurcyt oraz uwodnione siarczany. W karbonizacie 1 cynk występuje również w postaci krzemianu cynku – willemitu. Nie stwierdzono występowania w karbonizacie Zn w postaci ZnO;
- ✓ W oparciu o Rozporządzenie Parlamentu i Rady WE nr 1272/2008 oraz Rozporządzenia Komisji UE nr 1357/2014 wybrane do badań karbonizaty 1 i 6, pochodzące z pirolizy opon samochodowych zakwalifikowano jako odpad inny niż niebezpieczny.

Z kolei próby technologiczne spiekania rud żelaza z udziałem mieszanek z wybranych karbonizatów wykazały, że:

- zastosowanie karbonizatu 1 w sumie paliwa na poziomie 20% m/m powoduje niewielkie obniżenie wydajności procesu w porównaniu do zastosowania samego koksiku. Natomiast w przypadku użycia karbonizatu 6 nastąpił niewielki wzrost

wydajności, co może być spowodowane lepszą przewodnością wsadu, która przekłada się na lepsze wykorzystanie ciepła z karbonizatów;

- stosowanie w procesie karbonizatów nieznacznie zwiększa się jednostkowe zużycie paliwa;
- spieki z udziałem karbonizatów charakteryzują się bardzo dobrą ziarnistością oraz właściwościami wytrzymałościowymi. Analizy sitowe spieku wykazały ich lepszą ziarnistość w porównaniu do mieszanki porównawczej. Wytrzymałość zrzutowa ISO T i ścieralność ISO A, były na porównywalnym lub wyższym poziomie niż dla mieszanki porównawczej. Wzrost wytrzymałości wraz ze wzrostem udziału karbonizatu szczególnie widoczny był w przypadku wytrzymałości ISO T. W przypadku ścieralności, ta pozostawała na praktycznie stałym poziomie;
- stwierdzono również, że przy stosowaniu karbonizatów, ilość frakcji drobnej < 3,15 mm, powstającej w temperaturze 500°C w szybie wielkiego pieca zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału karbonizatów w sumie paliwa. Zjawisko to w ocenie doktoranta oznacza, że w tej strefie wielkiego pieca będzie mniej drobnego spieku, który mógłby mieć wpływ na spadek przewodności wsadu, obniżenie wydajności procesu i wzrost zużycia paliwa. Ponadto zaobserwowano istotną poprawę redukcyjności spieku RI, co dowodzi, że w warunkach procesu wielkopieczowego, spiek o wyższej redukcyjności, będzie się szybciej redukował, czyli będzie wymagał mniejszego zużycia paliwa;
- skład chemiczny spieków z udziałem karbonizatów, w porównaniu do spieku z mieszanki porównawczej pozostał na praktycznie niezmiennym poziomie. Ważnym odstępstwami była zwiększająca się zawartość siarki i cynku wraz ze wzrostem udziału karbonizatu w sumie paliwa. W warunkach wielkopieczowych, siarka obecna w spieku musi być usunięta do żużla, co powoduje wzrost zużycia topnika, wzrost zużycia paliwa i emisji CO<sub>2</sub>. Wysoka zawartość Zn w spieku z udziałem karbonizatów ogranicza jego udział w spieku do 10%<sub>m/m</sub>. Porównując wyniki uzyskane w próbach technologicznych przy zastosowaniu karbonizatów 1 i 6, lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie karbonizatu 1, który zawiera mniej siarki i cynku.

Na podstawie analizy fazowa spieku nie stwierdzono obecności faz tworzonych przez Zn.

Doktorant stwierdził również, że:

- przed układem oczyszczania gazów procesowych zarówno w przypadku karbonizatu 1 jak i 6 stężenie O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> w gazach było na podobnym poziomie, co świadczy o

prawidłowym przebiegu procesu spiekania. Ważna z punktu widzenia technologii spiekania i emisji do środowiska, było również stabilne stężenie CO, co świadczy, że zastosowane paliwa bardzo dobrze oddają energię chemiczną mieszance spiekalniczej. Istotną kwestią jest także wzrost emisji CH<sub>4</sub> w stosunku do mieszanki porównawczej, może to świadczyć o niecałkowitym spalaniu w złożu spieku węglowodorów, zawartych w oleju pirolitycznym badanych karbonizatów;

- zanotowano bardzo wyraźny wzrost emisji SO<sub>2</sub> i pyłów, przed układem oczyszczania gazów. W przypadku pyłów zjawisko to może być spowodowane wydmuchiwaniami części karbonizatu podczas spiekania. Znaczący wzrost emisji SO<sub>2</sub> i pyłów stwierdzony został również przy zastosowaniu karbonizatu 6;
- Zastosowanie filtra ceramicznego, do którego wdmuchiowano sorbent w postaci wapna hydratyzowanego, w warunkach linii do półprzemysłowej symulacji procesu spiekania rud, spowodował całkowite związanie przez sorbent związków siarki zawartych w gazach procesowych oraz część CO<sub>2</sub>. Jego ilość w gazach procesowych emitowanych do atmosfery zmniejszyła się z 8,0-8,8% v/v do 2,7-3,2% v/v co wskazuje na znaczne ograniczenie emisji gazów cieplarnianych;
- zastosowanie filtra ceramicznego, z umieszczonym na jego powierzchni katalizatorem, umożliwiło ok. 50-70% redukcję NO<sub>x</sub> z gazów procesowych. Znacząco zmniejszyła się także emisja CO i CH<sub>4</sub>. Zastosowany filtr ceramiczny umożliwiał więc zintegrowane usuwanie zanieczyszczeń, poprzez utlenianie łatwopalnych komponentów i neutralizowanie ich do CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O;
- filtr ceramiczny umożliwił bardzo wysoką skuteczność odpylania na poziomie 99,9%;
- pył pobrany z rurociągu przed układem oczyszczania spalin dla badanych karbonizatów, wykazał niewielkie różnice w składzie chemicznym. Analiza rozkładu wielkości ziarna pyłu z taśmy spiekalniczej przed odpylaniem wykazała, że zawiera ona dwie główne frakcje; frakcję pyłu gruboziarnistego i drobnoziarnistego. Pył gruboziarnisty powstaje na początku taśmy i pochodzi z wsadu rudnego, a drobnoziarnisty pył powstaje w strefie spiekania. Skład pyłu gruboziarnistego związany jest ze składem wsadu i może być oddzielany w elektrofiltrach, natomiast drobny pył może się składać z alkaliów i chlorków powstałych podczas samego procesu spiekania;
- ocena składu chemicznego pyłu z rurociągu, wykazała, że nie jest on odpadem niebezpiecznym;

- pył pobrany z filtra ceramicznego wykazał zwiększoną ilość węgla, przy stosowaniu 20%*m/m*. karbonizatu 1 w stosunku do pyłu z mieszanki porównawczej co może być spowodowane wydmuchiwaniami najdrobniejszych frakcji tego paliwa z mieszanki spiekalniczej. Tego zjawiska nie zaobserwowano w przypadku pyłu z karbonizatem 6;
- stwierdzono stałą zawartość chloru w pyłach z filtra ceramicznego. Z kolei zawartość alkaliów ( $K_2O+Na_2O$ ) występowała w pyłach na porównywalnym poziomie. Zawartość chloru i alkaliów jest niezwykle istotna z punktu widzenia procesu odpylania, ponieważ mogą one występować w pyłach, w postaci NaCl i KCl. Tworzenie się chlorków alkalicznych podczas procesu spiekania wpływa negatywnie na skuteczność elektrofiltrów. Chlorki alkaliczne cechują się wysoką rezystywnością i tworzą warstwę izolującą na elektrodach, obniżającą sprawność filtrów. Potwierdzeniem zjawiska przechodzenia chloru i alkaliów do najdrobniejszych frakcji pyłu były wyniki analiz chemicznych pyłów pobranych z rurociągu;
- cechą pyłów z karbonizatu 1 była bardzo wysoka zawartość oleju pirolitycznego. Wysoką zawartość oleju pirolitycznego w pyłach z filtra ceramicznego Doktorant tłumaczył wysoką zawartością oleju w karbonizacie (16,5%*m/m*). W warunkach procesu spiekania olej tylko częściowo uległ spalaniu, a reszta z drobnoziarnistymi pyłami została odparowana i zatrzymana w filtrze ceramicznym. W warunkach przemysłowych taśm spiekalniczych spowodowałoby to osadzanie się oleju w elektrodach, następnie żarzenie się pyłu, a w konsekwencji pożary żarowe tych urządzeń. Pył z karbonizatu 6 zawierał minimalną ilość oleju, co związane było z niewielką zawartością tego oleju w karbonizacie 6;
- przeprowadzony bilans masowy cynku dla karbonizatu 1 wykazał, że około 97%*m/m* Zn przechodzi do spieku, a tylko ok. 3%*m/m* występuje w pyłach. Dla karbonizatu 6 94-98%*m/m*. Zn przechodzi do spieku, a 2-6%*m/m* do pyłu. Stwierdzono również wysoką zawartość Pb w drobnoziarnistych pyłach. Najwyższą zawartość Pb w pyłach stwierdzono dla mieszanki porównawczej, co wskazuje, że ołów został wprowadzony do procesu poprzez składniki mieszanki spiekalniczej;
- analiza fazowa pyłów z filtra ceramicznego wykazała, że w wyniku procesu spiekania powstają chlorki alkaliczne (NaCl i KCl). W przypadku zastosowania karbonizatu 1 zawartość chlorków alkalicznych wzrasta natomiast dla karbonizatu 6 zawartość chlorków spada. A zatem stosowanie karbonizatu 1, jako zamiennika części koksiku

w procesie spiekania, może powodować pogorszenie rezystywności pyłów, a co za tym idzie warunków odpylania;

- sorbent wapniowy bardzo silnie pochłonał związki siarki tworząc  $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (hannebachit). Pył otrzymany przy zastosowaniu w procesie karbonizatu 1 zawierał 12,6-15,0% m/m tego minerału, pozostałe 1-7% m/m siarki występowało w składniku niekryształicznym. Przy zastosowaniu karbonizatu 6 pył zawierał 8,1-9,6% m/m  $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  oraz 3-6% m/m w składniku niekryształicznym;
- korzystnym zjawiskiem, z punktu widzenia emisji do środowiska, było łączenie się emitowanego  $\text{CO}_2$  z sorbentem. Tworzyły się trwałe, w warunkach procesu spiekalniczego węglany takie jak kakcyt, aragonit, vateryt;
- w pyłach z filtra ceramicznego, przy małej zawartości Zn (< 0,1% m/m), nie było możliwości wykrycia związku utworzonego przez cynk. W tego typu materiałach cynk zwykle ma tendencję do podstawiania się w innych związkach zawierających jony dwuwartościowe, np. w magnetycie (zamiast jonów  $\text{Fe}^{2+}$ ), w węglanach wapnia (zamiast jonów  $\text{Ca}^{2+}$ );
- pyły pobrane z filtra ceramicznego, ze względu zawartość zanieczyszczeń, mogą stawać się odpadami niebezpiecznymi. W przemysłowych instalacjach do spiekania rud żelaza w hutach zintegrowanych, do oczyszczania gazów procesowych, powszechnie stosuje się elektrofiltry. Zgodnie z wymogami Dyrektywy IPPC i Konkluzjami BAT dla procesu spiekania rud żelaza, odpowiadający BAT poziom emisji pyłu wynosi <20-40 mg/Nm<sup>3</sup> dla nowoczesnego elektrofiltra. Może to oznaczać, że można dotrzymywać wymaganych poziomów emisji pyłów, jednocześnie emitując do atmosfery najdrobniejsze frakcje, nie wychwycone przez elektrofiltr, które mogą być odpadami niebezpiecznymi. Aby się przed tym ochronić przed emisją do atmosfery pyłów mogących być odpadami niebezpiecznymi, rekomendowane jest zastosowanie drugiego stopnia odpylania w postaci np. filtra workowego;
- przedstawione przez Doktoranta wyniki wskazują, że zostały spełnione wymogi środowiskowe Konkluzji BAT dla spiekania rud żelaza tj : Konkluzji BAT 14, Konkluzji BAT 20, Konkluzji BAT 22, Konkluzji BAT 23, Konkluzji BAT 30. W przypadku Konkluzji BAT 31: *Obniżenie zawartości węglowodorów we wsadzie spiekalniczym*, zawartość oleju w poddawanych recyklingowi pozostałościach musi wynosić <0,5 %, a we wsadzie

spiekalniczym <0,1 % dlatego też konkluzja została spełniona tylko w przypadku karbonizatu 6.

Zgodnie z przeprowadzoną przez Doktoranta analizą ekonomiczną stosowania karbonizatu jako zamiennika części koksiku w procesie spiekania rud żelaza, w skali roku, przy uwzględnieniu wyłącznie różnicy cen koksiku i karbonizatu, możliwe jest uzyskanie oszczędności rzędu ok. 8,0 mln zł, przy 10% m/m udziale karbonizatu w sumie paliwa. Zastosowanie karbonizatu ma korzystny wpływ także w przypadku obniżenia kosztów zmiennych w spiekalni. Ze względów bezpieczeństwa technologicznego, związanego z maksymalną zawartością Zn w spieku zasadne wydaje się zastąpienie koksiku karbonizatem na poziomie 7,5-10% m/m, a co za tym, możliwe całkowite oszczędności z tytułu zastąpienia części koksiku karbonizatem z opon, mogą wynieść 15-17 mln zł/rok.

Rozprawa doktorska wpisuje się w innowacyjne rozwiązania społeczno-gospodarcze w ramach Krajowych Inteligentnych Specjalizacji zwłaszcza KIS 7. Gospodarka o obiegu zamkniętym – woda, surowce kopalne, odpady. Oceniana dysertacja obejmuje wstęp dobrze opisujący aktualny stan wiedzy z zakresu głównych kierunków zagospodarowania zużytych opon samochodowych, podstawy procesu spiekania rud żelaza oraz bardzo bogaty materiał badawczy obejmujący zarówno właściwości karbonizatów zużytych opon samochodowych jak i wyniki badań technologicznych w warunkach półprzemysłowej linii symulacji procesu spiekania rud żelaza i odpadów z wykorzystaniem nowatorskiego systemu neutralizacji spalin.

Niewątpliwą nowością rozprawy jest określenie warunków technologicznych i efektywności ekonomicznej wykorzystania zużytych opon samochodowych w postaci karbonizatu jako zamiennika koksiku w procesie spiekania rud żelaza z jednoczesnym uwzględnieniem wpływu procesu na środowisko. Przyjęta metodyka badawcza została dobrana poprawnie z punktu widzenia głównego celu pracy. Na szczególną uwagę zasługuje przeprowadzenie badań technologicznych w skali półprzemysłowej stwarzających możliwość oceny procesu spiekania rud żelaza z zamiennikami koksiku w każdym węźle instalacji oczyszczania gazu poprocesowego.

Niemniej jednak czytając rozdział 6.1 poświęcony charakterystyce karbonizatów Autor pisze *„Analizie chemicznej poddanych zostało 9 karbonizatów. Zostały one pozyskane z różnych części kraju, od różnych wytwórców”* rodzi się pytanie, jakie czynniki

powodowały takie zróżnicowane składu chemicznego karbonizatów ? Doktorant nie ustrzegł się licznych błędów językowych, skrótów myślowych oraz tzw. żargonu co powoduje, że praca częściowo jest trudna w odbiorze. Przykładowo Doktorant wielokrotnie użył formułowania „frakcje miałkie” co pod tym pojęciem rozumie, czy też str. 75 „W skład niektórych siarczanów cynku wchodzi także żelazo i sól”. Ponadto jest przyjętym zwyczajem, że wyniki badań przedstawiane są w formie tabeli lub rysunku, a nie powielane i w tabelach i na rysunkach. Przedstawione powyżej uwagi nie obniżają jednak wartości naukowej pracy.

Reasumując, uważam, że praca wykonana przez mgr inż. Damiana Gierada spełnia wymagania stawiane pracom przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora i wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

