

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Kantorka, pt. „Energetyczny recykling mączki zwierzęcej”

Recenzowana rozprawa została wykonana w Politechnice Wrocławskiej, a jej promotorem był prof. dr hab. inż. Krzysztof Jesionek.

Tematyka podjęta w dysertacji wpisuje się w trend racjonalnej gospodarki odpadami z wykorzystaniem metod termicznej utylizacji.

Odpady zwierzęce - zgodnie z klasyfikacją zawartą w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów - należą do grupy 02, podgrup 01 i 02, wśród których odpady o kodzie 02 01 80 i 02 02 80 są odpadami niebezpiecznymi. Odpady zwierzęce (w zależności od kategorii) są spalane bez uprzedniego przetworzenia, częściowo kierowane do zakładów przetwórczych produkujących z nich mączki mięsno-kostne oraz tłuszczy zwierzęcy, które następnie są termicznie unieszkodliwiane. Do przetwarzania mączki mięsno-kostnej przewiduje się wykorzystanie metod termicznych z pozyskaniem pary technologicznej.

Proces termicznego przekształcania tych „trudnych” paliw powinien być prowadzony w zgodzie z obowiązującym Rozporządzeniem w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz Rozporządzeniem w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. Konieczność spełnienia warunków zawartych w w/w przepisach prawa, wymusza projektowanie instalacji do spalania odpadów zwierzęcych, zapewniających odpowiednią realizację procesu. Dodatkowo, przy prowadzeniu takiej polityki odpadowej, można się wpisać w program produkcji energii odnawialnej.

Niniejsza praca całkowicie mieści się w obszarze tych tendencji, w zakresie termicznego przekształcania odpadów pochodzenia zwierzęcego. Autor rozprawy skoncentrował się na badaniu właściwości fizykochemicznych mączek mięsno-kostnych i tłuszczu zwierzęcego (pochodzących z odpadów różnych gatunków zwierząt i różnych zakładów przetwórczych) umożliwiającą ich charakterystykę, kompleksowej analizie kinetyki procesu ich pirolizy i spalania (w warunkach laboratoryjnych) oraz badaniu właściwości produktów poprocesowych. Otrzymane wyniki dały asumpt do opracowania technologii termicznego unieszkodliwiania odpadów (w tym zwierzęcych) z odzyskiem energii.

Praca składa się z dziewięciu rozdziałów, w których można wyróżnić dwie główne części – literaturową i doświadczalną. W rozdziale 1 zamieszczono wstęp, tezy pracy, cel i zakres pracy. Rozdział 2 stanowiący część literaturową pracy, przedstawiony na 24 stronach, swym zakresem obejmuje charakterystykę mączek mięsno-kostnych, procesy ich termicznej obróbki i kinetykę przemian produktów pirolizy. Tę część Autor opracował na podstawie wielu pozycji aktualnej literatury, poprawnie dobranej do tematu pracy, która stanowi dobrą podstawę dla części doświadczalnej.

Na kolejnych 145 stronach zamieszczono doświadczalną część pracy doktorskiej będącą opisem: (i) badań właściwości poubojowych odpadów mięsnych i kostnych, mączek mięsno-

W91PW/703/2016

Wydział Mechaniczno-Energetyczny

09 MAJ 2016

Wpłynęło dnia

kostnych i tłuszczu zwierzęcego z odpadów różnych gatunków zwierząt przetwarzanych w czterech zakładach w Polsce, (ii) laboratoryjnych badań szybkiej pirolizy mączek mięsnych, kostnych i mięsno-kostnych z analizą kinetyczną i oznaczeniami składu oraz właściwości gazów pirolitycznych i karbonizatu, (iii) badań kinetyki spalania mączek mięsno-kostnych na stanowisku laboratoryjnym, (iv) badań właściwości popiołów, (v) badań procesu termicznej utylizacji odpadów zwierzęcych w skali przemysłowej.

Znaczna część pracy doświadczalnej dotyczyła badań kinetyki procesów pirolizy i spalania mączek pochodzących z przetwórstwa odpadów zwierzęcych. Badania szybkiej pirolizy prowadzone w warunkach laboratoryjnych, w zakresie temperatur 200÷1000^oC, uwzględniały fazy procesu: odparowanie wilgoci, odgazowanie substancji palnej, zapłon gazów pirolitycznych, ale również określenie składu i właściwości karbonizatu i gazów pirolitycznych. Kolejny cykl badań laboratoryjnych obejmował eksperymenty umożliwiające badania kinetyki spalania mączki zwierzęcej w temperaturach 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 i 1200^oC z uwzględnieniem wszystkich faz przebiegu procesu.

Na podstawie wykonanych badań, opisanych i przedstawionych w postaci tabel i wykresów, Doktorant zaproponował opracowanie baz danych dla obliczeń projektowych i eksploatacyjnych termicznej utylizacji mączek zwierzęcych: 1. właściwości fizykochemicznych mączek z różnych rodzajów odpadów zwierzęcych, różnego pochodzenia, 2. kinetycznych charakterystyk procesu termicznego przekształcania tych mączek oraz opracowanie technologii termicznego przekształcania odpadów.

Doktorant wykonał cykl badań prowadzonych w warunkach rzeczywistych – w prototypowej instalacji przemysłowej o mocy 12MW, w której spalał mączkę zwierzęcą w ilościach 500, 1000, 1500 i 2000kg/h. Na podstawie rezultatów prac i uzyskanych wyników postawił tezę, że opracowana technologia jest uniwersalna umożliwiając spalanie dowolnych odpadów.

Doktorant uzyskał wyniki na drodze analiz teoretycznych i badań eksperymentalnych. Na podstawie wykonanych badań, ich oceny i analizy wyciągnął wnioski odnoszące się do celów pracy, które zamierzał osiągnąć. Cele te osiągnął wykazując umiejętność prowadzenia badań naukowych, dotyczących termicznego przekształcania odpadów zwierzęcych.

W całej pracy Doktorant zacytował 162 pozycje literatury.

Pozytywnie oceniając zakres i sposób wykonywania badań eksperymentalnych, przy lekturze pracy jednak nasuwają się zastrzeżenia. Mam pewne uwagi i wątpliwości wymagające wyjaśnienia.

W pracy brakuje wykazu najważniejszych symboli, skrótów i oznaczeń. Brakuje rachunku błędów.

Rozdział 3

Podrozdziały 3.1. i 3.2.

Nie podano metodyki (np. normy) oznaczania chloru w analizowanych próbkach, a w tabelach 3.2 do 3.7 podano jego zawartość.

Nie zdefiniowano co kryje się pod pojęciem „Mieszanina” występującym w tabelach 3.2, 3.3 i 3.4 (str.39, 40, 41); jakie są udziały poszczególnych mączek w mieszaninie?

Podrozdział 3.3.

Wyjaśnienia i korekty wymaga cały ostatni akapit na str.47 odnoszący się do sodu i potasu.

Wyniki zamieszczone w tabeli 3.8 są w sprzeczności z wartościami ujętymi w jej omówieniu na str. 50.

Rozdział 4

Podrozdział 4.1

Rys. 4.1. - wyjaśnienia wymaga sekcja opisana jako układ przygotowania próbek spalin, z której gazy są podawane do analizatorów spalin (modele podane na rysunku) i chromatografu, gdy tymczasem na str. 55 Doktorant pisze, że analizował gazy pirolityczne? Ponadto należało podać jakie składniki mierzono analizatorami, jak również model chromatografu – str.55 i str. 66 - (z pewnością był to chromatograf gazowy), rodzaj kolumny chromatograficznej i detektora, rodzaje oznaczanych analitów. Z kolei w rozdziale 5 (na str. 66) dotyczącym badań składu gazów pirolitycznych wymieniono analizator Ultramat 23 i analizator IMTR –3000P i znowu Autor pisze o gazach spalinowych. Analogiczne uwagi dotyczą podania modeli innej aparatury analitycznej np. termograwimetru (str.55).

Podrozdział 4.2

Str. 56 – oznaczając wilgotność w próbce badanego materiału należy go suszyć w temp. 105°C do stałej masy.

Rys.4.2, 4.3 i ich dyskusja na str.56 – proszę wyjaśnić dlaczego Autor pisze, że w badaniach czasu wydzielania cz. lotnych wyeliminowano wpływ suszenia, mimo, że tak próbki do badań czasu odparowania wilgoci jak i próbki do badań czasu wydzielania części lotnych zawierały 4.21% wody. Również niejasny jest zakres temperatur usuwania wilgoci (rys. 4.2). Sam Autor na str. 72 słusznie podaje, że wyjście wilgoci przemijającej kończy się w temperaturze około $105\div 110^{\circ}\text{C}$.

Tabele 4.2, 4.3 i 4.4: niejasne jest podanie wartości dotyczących ilości cz. lotnych wg PN w całym przedziale temperatur 300 do 1000°C . Norma jednoznacznie podaje temperaturę i metodykę oznaczania części lotnych.

Rozdział 5

Podrozdział 5.1

Nie jest przekonujące wyjaśnienie dotyczące składu gazu pirolitycznego w temperaturze 200°C - 100% CO_2 (tabela 5.2).

Rozdział 7

Podrozdział 7.1

Przeprowadzone badania eksperymentalne i osiągnięte wyniki nie budzą zastrzeżeń. Jednak Doktorant nie przedstawił jasno w jakim celu wykonuje badania i do czego, w późniejszym etapie realizacji rozprawy, będą zastosowane wyniki.

Co Autor rozumie pod pojęciem „średnia średnica spalania karbonizatu” (str.102)?

Na str. 104 i 105 Autor zamiast szczegółowych opisów metodyki badań podaje, że została ona opisana w siedmiu przywołanych pracach, różnych autorów. W rozprawie doktorskiej stanowiska i metody badawcze powinny być dokładnie opisane.

Podrozdział 7.3

Str.112÷123 - obszernie przedstawiono analizę teoretyczną dyfuzyjno-kinetycznego modelu spalania mączki zwierzęcej, a proces obliczeniowy Autor podzielił na dwie części: 1 – czas spalania substancji gazowej, 2 – czas spalania karbonizatu.

Rozpatrując kolejno opis matematyczny odczuwa się próbę sugestii opracowania mającego charakter samodzielny, jednak stosowane przez Autora skróty myślowe, zmierzające do uzyskania jednoznacznych rozwiązań np. czas powstania mieszaniny palnej opisany zależnością 7.7 i jego modyfikacja przy $M \rightarrow 0$ do zależności 7.8 jest niejasna i wymaga komentarza oraz wyjaśnień w zakresie opisu znaczenia poszczególnych składników uzyskanych wzorów, oraz prezentacji ich wartości niezbędnych do obliczenia czasu spalania.

Komentarza wymagają cyt. „równania zachowania” (czego ?) dla części lotnych: 7.9, 7.10, 7.14, dla karbonizatu: 7.31, 7.32, 7.33, 7.34, 7.35, gdzie punktem wyjścia są: równanie kinetyczne charakterystyczne dla reakcji pierwszego rzędu (7.4), I równanie Ficka dla ustalonych procesów wymiany masy oraz równanie Fouriera dla ustalonych procesów

wymiany ciepła i energii do otoczenia. Wyjaśnienia wymagają przyjęte warunki brzegowe dla mechanizmu spalania dyfuzyjnego dla promienia ziarna $r \rightarrow \infty$.

Zauważa się brak oznaczeń symboli we wzorach na bieżąco (brak spisu oznaczeń), co wprowadza chaos.

Str.116÷118 - na podstawie jakich danych uzyskano interpretacje graficzne przedstawione na rys. 7.8 – 7.13? Należy podać wartości danych, na podstawie których wyliczono zależności 7.15 ÷ 7.26 (dla jasności procedur obliczeniowych dane należy zamieścić w tabelach).

Prezentacja dyfuzyjno–kinetycznego modelu spalania przedstawionego za pomocą równań bilansowych i ich rozwiązań np.: zależności 7.7, 7.8, 7.40, 7.41, 7.42 z uproszczeniem 7.46 jest niejasna, ponieważ w toku rozwiązywania (całkowania) zastosowano liczne skróty myślowe. Zastosowana metodyka analityczna może wskazywać na zapożyczenia literaturowe, ale temu zaprzecza brak cytowań. Odnosząc się do zastosowanego opisu matematycznego opartego na w/w prawie Ficka i Fouriera, w rozwiązaniach równań bilansowych nie uwzględniono liczb podobieństwa np. Nusselta (dyfuzyjna liczba Nusselta), Sherwooda, liczby Reynoldsa, a przy spalaniu w warunkach konwekcji liczby Grashoffa i Schmidta.

Wyniki obliczeń interpretowane są na wykresach zamieszczonych na str. 125-160. Doktorant nie wyjaśnia pochodzenia i nie prezentuje wartości liczbowych istotnych dla obliczeń składników uzyskanych zależności dla przykładu: energia aktywacji E czy współczynnik dyfuzji D i D_0 ?

W jaki sposób uzyskano zależności np.: ciepło właściwe c_p (7.43), współczynnik przewodzenia λ (7.44, 7.45)?

W jaki sposób określono warunek dyfuzyjnego obszaru spalania i na czym polega uproszczenie równania 7.42 do postaci 7.46?

Co oznacza założenie, że w trakcie spalania temperatura cząstki jest kwazistacjonarna i jest rozwiązaniem równania ciągłości tlenu (7.47)?

Odnosząc się do sformułowanego modelu matematycznego (niestety w sposób chaotyczny) - skąd Doktorant zaczerpnął prezentowane w pracy równania i w jaki sposób uzyskał zależności wynikające z ich całkowania, to znaczy – czy działań całkowania dokonał samodzielnie, czy też wynik całkowania został uzyskany w oparciu o literaturę?

Dlaczego Autor oprócz wyników dotyczących spalania karbonizatu mączki zwierzęcej przedstawia również wyniki dotyczące spalania węgla, skoro o węglu wcześniej nie było mowy – co wynika z porównania tych paliw (co jest przyczyną różnic)?

Podobne zastrzeżenia tj. wątpliwości można mieć do dalszych rozważań przedstawionych np. na rys. 7.22 – 7.24.

Podrozdział 7.4

Wymagające komentarza jest niejasne założenie: Doktorant uzależnia temperaturę spalania od fazy procesu i morfologii, a nie uwzględnia kluczowej zależności temperatury spalania od wartości opałowej mączki.

W oparciu o jakie dane wykonano wykresy 7.26, 7.27, 7.28?

Podrozdział 7.5

Wątpliwości budzą analizy opisujące stałe kinetyczne – dla przykładu: skąd pochodzi równanie 7.62, 7.63, 7.64 itd., 7.92 - energia aktywacji? Doktorant nie przedstawił założeń do przyjętego modelu kinetycznego. Wcześniejszy opis matematyczny spalania ziarna paliwa oparł o założenia dyfuzyjnego spalania kropli paliwa ciekłego, gdzie punktem wyjścia były równania Ficka i Fouriera.

Rozdział 8

Nie jest widoczny w sposób jednoznaczny związek przedstawionych analiz kinetycznych z rozdziałem 8.

Doktorant uogólnia, że zastosowany model matematyczny przekłada się do wielu technologii spalania różnych odpadów (np.: osady ściekowe, odpady komunalne i inne), opisuje wybrane fragmenty technologii spalania mączki w pełnej skali technicznej i w fascynacji instalacją. gubi istotną treść rozważań jakich dokonał wcześniej.

Podrozdział 8.2

Sformułowanie zamieszczone na stronie 171, o tym, że układ zapewnia niską emisję substancji szkodliwych do atmosfery, poniżej dopuszczalnych norm jest nieprecyzyjne. Należało podać konkretne wartości pomiarowe i odnieść się do wartości standardowych z powołaniem na obowiązujący akt prawny.

Rozdział 9

Na podstawie uzyskanych wyników badań spalania mączki mięsno-kostnej w instalacji pilotażowej, w podsumowaniu, Doktorant postawił tezę, że opracowana technologia jest uniwersalną i pozwala na samodzielne spalanie dowolnych odpadów oraz różnych rodzajów biomasy w dowolnych mieszankach. To zbyt daleko idące i nieuprawnione uproszczenie. Dość przytoczyć np. odpady zwierzęce nieprzetworzone i jako wsad niekalibrowane.

Do tekstu wkradły się również pewne błędy (będące prawdopodobnie wynikiem omyłki lub niedopatrzania).

Należy stosować jednostki miar i wag wg układu SI - zamiast *t* powinno być *Mg*

Na stronie 8 Doktorant pisze: ocenę kinetycznych własności.....pirolizy i termicznego rozkładu substancji mączki....". Piroliza jest również termicznym rozkładem.

Na str.12, 14, 173, 175 napisano, że popioły po spalaniu mączek mięsno-kostnych stanowią surowiec do produkcji nawozów fosforowych, wapniowych i potasowych. Prowadzący instalację może starać się dla tego rodzaju popiołów o status polepszacza gleby. Warunki konieczne do spełnienia dla kwalifikacji jako nawozu są uciążliwe i trudne do osiągnięcia.

Autor na str. 16, 17 kilkakrotnie pisze „....biomasa i odpady organiczne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego...”. Odpady organiczne to właśnie biomasa.

Przy wyszczególnianiu niektórych pierwiastków obecnych w odpadach organicznych (str.17) napisano „....Ca, Mg, Na, P i K (grupa metali alkalicznych)....”. Fosfor P należy do niemetalu. I podobnie, Autor pomyłkowo napisał na str. 49, że chlor łączy się z większością niemetalu, podając jako przykład NaCl. Sód jest metalem.

Na str. 17 podano, że biomasa i odpady organiczne charakteryzują się bardzo małą zawartością substancji mineralnej. Stwierdzenie to jest prawdziwe w odniesieniu do biomasy roślinnej, ale nie zwierzęcej.

Autor pisze na str. 36, że demineralizował pozostałości po spalaniu. To nie jest demineralizacja. Nie podano również modelu ICP, którym oznaczano pierwiastki.

Niefortunne sformułowanie znajduje się na str.37, gdzie napisano: „...wpływ na charakterystyki mączki i powstałego w trakcie spalania popiołu mają gatunek przetwarzanych zwierząt.....”. Przetwarzane są odpady, a nie zwierzęta.

Na str. 50 Doktorant twierdzi, że hydroksy i węglanoapatyty występujące w materiale kostnym rozkładają się w temperaturach 1300 ÷ 1450⁰C. Podana temperatura dotyczy rozkładu stechiometrycznych hydroksy i węglanoapatytów, gdy tymczasem w kościach znajdują się związki o strukturze niestechiometrycznej, które rozkładają się w temperaturach znacznie niższych <1000⁰C [np. Poskrobko S.: Identification and stabilization of combusting animal waste with active participation of bone material — Emission of SO₂ and HCl. Fuel Processing Technology, vol. 113, 2013, pp. 20–27].

We wzorach związków chemicznych na str. 66, 76, 115 wartości liczbowe powinny być zapisane w dolnych indeksach.

Temperaturę $t_p = 200$ i 300°C Doktorant nazywa temperaturą otoczenia (np. str. 69, 72, 102). To nieuprawnione, wymaga ścisłego komentarza jakiego otoczenia – temperaturę otoczenia należy zdefiniować.

Na str.173 napisano o śladowych zawartościach części palnych w popiele – 0,5%. Zgodnie z nomenklaturą analizy śladów, ilością śladową jest ilość $<0,01\%$.

W Tab. 8.1 nie uzupełniono ostatniej kolumny.

Powyższe uwagi krytyczne nie pomniejszają istotnie wartości merytorycznej pracy. Podsumowując stwierdzam, że Autor wniósł istotny wkład w rozwiązanie postawionego zagadnienia. Wyniki badań są ważne dla praktyki inżynierskiej.

Doktorant wykazał się umiejętnością wnioskowania, znajomością problematyki oraz wiedzą dotyczącą zagadnienia.

Jestem przekonana, że przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia wymagania stawiane w przepisach prawa, ubiegającym się o stopień doktora. Stwierdzając powyższe. stawiam wniosek, aby wysoka Rada Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej dopuściła mgr inż. Marcina Kantorka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Danuta Krol