

dr hab. inż. Józef KUROPKA
50-218 WROCLAW, ul. Pomorska 6/15
tel. (71) 328 92 63
tel. kom. 508 098 657



POLITECHNIKA WROCLAWSKA
Wydział Inżynierii Środowiska
Zakład Inżynierii i Ochrony Atmosfery
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 WROCLAW

tel. (71) 320 24 14
e-mail: jozef.kuropka@pwr.edu.pl

R E C E N Z J A **rozprawy doktorskiej**

mgr inż. Anny Kisieli
pt.

„Termiczna konwersja wysokouwęglonych odpadów”,

opracowana na podstawie uchwały
Rady Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej
z dnia 24 stycznia 2018 r. (pismo z dnia 25.01.2018 r., znak W9/PW/140/2018)

1. Tematyka rozprawy

Praca doktorska mgr inż. Anny Kisieli jest poświęcona ocenie możliwości zagospodarowania wysokouwęglonych odpadów, reprezentowanych przez niespalony węgiel z lotnego popiołu węgla kamiennego i brunatnego, który jest wytwarzany w polskiej energetyce w ilości 2 mln ton/rok.

Właściwości fizykochemiczne wysokouwęglonych odpadów – odmienne od ich paliw źródłowych – wpływają na niewielkie ich wykorzystanie w energetyce, a zaostrzające się w ostatnich latach przepisy dotyczące ochrony środowiska, ograniczona możliwość składowania oraz konieczność uszlachetniania lotnych popiołów ze spalania czy zgazowania węgla wymagają z kolei opracowania kierunków utylizacji wysokouwęglonych odpadów, z uwzględnieniem uwarunkowań ekonomicznych i ekologicznych.

W związku z obowiązującymi od 1 stycznia 2016 roku nowymi standardami emisyjnymi (dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych – IED) modernizacji wymagają istniejące IOS, a przewidywane do wdrożenia instalacje projektuje się na stężenia wylotowe SO₂ i NO_x w spalinach 200 mg/m³_n, przy 6% udziale tlenu w spalinach.

Z dokumentów referencyjnych, przedstawionych przez Komisję Europejską w sprawie konkluzji BAT, wynika jednocześnie, iż oprócz limitowanych do tej pory dyrektywą IED standardów emisyjnych podstawowych zanieczyszczeń, wprowadzone także zostaną od 2021 roku standardy emisyjne dla takich substancji, jak: chlorowodór, fluorowodór, amoniak oraz rtęć. Z technicznego punktu widzenia oznacza to konieczność wyposażenia bloków energetycznych w instalacje do oczyszczania spalin z tych zanieczyszczeń.

Różne systemy ograniczenia emisji dwutlenku węgla mogą dodatkowo podyktować w przyszłości jeszcze większe wymagania w zakresie stopnia usunięcia dwutlenku siarki i tlenków azotu ze spalin, dlatego przyjęcie takich wymogów może bardzo istotnie wpłynąć na parametry projektowe i rozwiązania aparaturowe przyszłych IOS.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Oceniana rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kisieli składa się z 7 rozdziałów i liczy 200 stron maszynopisu, w tym 22 tabel, 85 rysunków i 323 pozycji bibliograficznych.

Ma ona charakter teoretyczno-doświadczalny i dotyczy bardzo ważnej oraz aktualnej problematyki związanej: (a) z oceną możliwości zagospodarowania wysokouwęglonych odpadów, reprezentowanych przez niespalony węgiel z lotnego popiołu węgla kamiennego i brunatnego, (b) z próbą wyjaśnienia mechanizmów zgazowania w atmosferze dwutlenku węgla, (c) z oceną adsorpcyjnego i katalitycznego oczyszczania spalin kotłowych z dwutlenku siarki i tlenków azotu, w tym przede wszystkim określeniu roli parametrów struktury porowatej i charakteru chemicznego powierzchni wybranych materiałów.

Uważam w związku z tym, że podjęty przez Autorkę temat rozprawy doktorskiej jest bardzo ważny i aktualny.

W opiniowanej rozprawie Autorka postawiła sobie za *cel podstawowy* (rozdział 3.):

- 1) próbę wyjaśnienia mechanizmu izotermicznego zgazowania niespalonego węgla oraz adsorpcji dwutlenku siarki i katalitycznej redukcji tlenku azotu za pomocą amoniaku w obecności tegoż materiału,

cele szczegółowe natomiast były bezpośrednio związane z analizą procesów zgazowania, adsorpcji oraz katalizy i obejmowały:

- 2) zgromadzenie danych eksperymentalnych charakteryzujących niespalony węgiel, w tym strukturę porowatą oraz charakter chemiczny jego powierzchni,
- 3) modelowanie kinetyki chemicznej izotermicznego zgazowania niespalonego węgla w oparciu o opis matematyczny, m.in. uwzględniający parametry struktury porowatej materiału,
- 4) określenie wpływu:
 - działania natury surowca wyjściowego oraz procesu jego spalania w kotle energetycznym na strukturę krystaliczną niespalonego węgla,
 - struktury porowatej i charakteru chemicznego powierzchni na reaktywność zgazowania materiału węglowego,
 - stopnia rozbudowania oraz charakteru chemicznego powierzchni niespalonego węgla na jego właściwości adsorpcyjne w zależności od składu mieszaniny gazowej oraz poznania czynników mających wpływ na mechanizm reakcji utleniania dwutlenku siarki,
 - stopnia rozbudowania oraz roli tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych w heterogenicznej katalitycznej reakcji redukcji tlenków azotu na aktywność katalityczną niespalonego węgla,
- 5) weryfikację otrzymanych wyników z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi dla koksu łożyskowego, jako materiału referencyjnego, oraz dla komercyjnych kokсів węglowych, będących przedmiotem obrotu na rynku krajowym i zagranicznym.

Cel pośredni pracy stanowiły: budowa stanowiska badawczego, opracowanie procedur badawczych oraz rozwój chemicznych, analitycznych i fizycznych technik laboratoryjnych na potrzeby oceny reaktywności oraz właściwości adsorpcyjno-katalitycznych porowatych materiałów węglowych.

Zdaniem recenzenta cel pracy został przez Autorkę dysertacji określony jasno i precyzyjnie, a jego osiągnięcie jest wystarczająco ambitne i stanowi właściwe wyzwanie dla pracy doktorskiej.

Układ pracy, jego struktura podziału treści i kolejności rozdziałów jest poprawna i logiczna, również prezentowane tezy są poprawne, wzajemnie się uzupełniają i stanowią przejrzystą całość. Część teoretyczna pracy zamyka się na stronach 10-39 (rozdziały 1-2), natomiast część badawcza, zrealizowana w skali laboratoryjnej oraz prezentacja wyników badań i ich dyskusja – na stronach 46-166 (rozdziały 4-5). Rekomendację kierunku termicznej konwersji wysokouwęglonych odpadów przedstawiono na stronach 94-103 (rozdział 6), natomiast podsumowanie i wnioski – na stronach 174-178 (rozdział 7).

Celowość podjęcia tematu Autorka uzasadnia w rozdziale 1., natomiast w rozdziale 2. omawia pochodzenie, właściwości i budowę wysokouwęglonych odpadów, zwracając uwagę na znaczną koncentrację węgla w ich składzie chemicznym oraz wartość opałową na poziomie co najmniej kilkunastu MJ/kg. Autorka zauważa również, że ich niejednorodność, częstokroć duże rozdrobnienie oraz niska reaktywność skutkują niewielkim wykorzystaniem w energetyce, dlatego w celu scharakteryzowania wysokouwęglonych odpadów, w podrozdziale 2.1 zebrała aktualne doniesienia literaturowe traktujące o ich naturze, zwracając uwagę na rolę rodzaju surowca wyjściowego w procesie formowania się struktury substancji węglowej, a w rozdziale 2.2 omówiła alternatywne dla procesu spalania / współspalania kierunki wykorzystania wysokouwęglonych odpadów, koncentrując swoją uwagę przede wszystkim na technice zgazowania oraz adsorpcyjnym i katalitycznym oczyszczaniu spalin kotłowych. W swoich rozważaniach Autorka wiele uwagi poświęca także wpływowi natury prekursora na strukturę produktów spalania, dochodząc do wniosku, że budowa palnych cząstek węgla w lotnym popiele nie została dotychczas w pełni wyjaśniona, a trudności w interpretacji uzyskanych wyników badań wynikają ze złożoności metamorfizmu samego węgla. W podrozdziale 2.2 dotyczącym metod zagospodarowania wysokouwęglonych odpadów Autorka opisała mechanizm zgazowania tej kategorii odpadu, zwracając szczególną uwagę na rolę fizycznej i chemicznej struktury substancji węglowej. Wskazała najbliższe perspektywy rozwoju oraz scharakteryzowała wybrane rozwiązania aparaturowe. W celu rozszerzenia prac nad optymalizacją termicznej konwersji wysokouwęglonych odpadów Autorka skoncentrowała się na zaprezentowaniu technologii, dotyczącej wykorzystania niespalonego węgla na potrzeby procesów adsorpcyjnego i katalitycznego oczyszczania spalin kotłowych. Dla każdej z metod Autorka przedstawiła aktualne doniesienia literaturowe na temat zależności wiążących efektywność obu procesów z właściwościami powierzchni materiału węglowego.

W podsumowaniu rozważań literaturowych Autorka dysertacji doszła do następujących konkluzji:

- a) nie zweryfikowano praktycznie i nie udokumentowano dostatecznie podstaw kinetyki zgazowania węglowych paliw odpadowych, takich jak niespalony węgiel z lotnego popiołu, dlatego poznanie czynników mających wpływ na mechanizm reakcji chemicznej zgazowania oraz ustalenie zależności wiążących szybkość z właściwościami fizykochemicznymi paliwa jest warunkiem koniecznym dla optymalnego projektowania gazogeneratorów;

- b) nie zweryfikowano praktycznie i nie udokumentowano dostatecznie przebiegu procesu w oparciu o niespalony węgiel z lotnego popiołu, dlatego ustalenie zależności wiążących efektywność procesu adsorpcji dwutlenku siarki z właściwościami fizycznymi i chemicznymi paliwa oraz poznanie czynników mających wpływ na mechanizm reakcji utleniania dwutlenku siarki jest warunkiem koniecznym dla zaadoptowania metody w skali technicznej;
- c) mechanizm niskotemperaturowego katalitycznego oczyszczania spalin kotłowych na powierzchni katalizatorów węglowych nie został dostatecznie poznany i wymaga dalszych prac i szczegółowej analizy.

Przeprowadzony przez mgr inż. Annę Kisieleń krytyczny przegląd literatury uwidoczniał zagadnienia, związane z właściwościami fizykochemicznymi oraz mechanizmami termicznej konwersji materiałów wysokouwęglonych, które nie zostały w pełni poznane i wymagają dalszych prac, a mianowicie:

- wyjaśnienie mechanizmu transformacji struktury węgla, z uwzględnieniem wpływu właściwości fizykochemicznych materiału wyjściowego na budowę organiczną palnych cząstek węgla w lotnym popiele;
- poznanie czynników warunkujących mechanizm reakcji chemicznej zgazowania, w tym – wyjaśnienie: (a) obecności powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych, (b) stopnia rozwinięcia struktury porowatej na reaktywność materiałów wysokouwęglonych;
- wyjaśnienie mechanizmu adsorpcji dwutlenku siarki na powierzchni materiałów wysokouwęglonych, w tym – zależności pomiędzy: (a) obecnością pary wodnej i tlenu w środowisku gazowym, (b) stopniem rozbudowania powierzchni, (c) jej charakterem chemicznym, (d) obecnością i składem substancji mineralnej, a efektywnością procesu adsorpcji dwutlenku siarki;
- wyjaśnienie mechanizmu adsorpcji katalitycznej redukcji tlenków azotu za pośrednictwem materiałów wysokouwęglonych, w tym – oznaczenie roli: (a) kwasowych i zasadowych ugrupowań funkcyjnych, (b) struktury porowatej, (c) obecności i składu substancji mineralnej, na efektywność zjawiska katalizy.

Pragnę zauważyć, że zagadnienia te zostały przez Autorkę dysertacji uwzględnione w postawionych celach szczegółowych badań eksperymentalnych.

Przedmiotem tych badań były wybrane frakcje niespalonego węgla, odzyskane z lotnego popiołu węgla kamiennego i brunatnego, które powstały w wyniku nominalnej pracy kotłów pyłowych, odpowiednio w Elektrociepłowni Janikowo oraz Elektrowni Bełchatów.

W celu poznania podstaw teoretycznych konwersji tej kategorii odpadów, w powiązaniu z ich strukturą porowatą i charakterem chemicznym powierzchni, badania przeprowadzono także dla wybranych prób koksu ponaftowego, jako materiału referencyjnego. W celu zaś zweryfikowania praktycznego potencjału adsorpcyjno-katalitycznego niespalonego węgla Autorka poddała analizom komercyjne koksy węglowe, będące przedmiotem obrotu na rynku krajowym i zagranicznym. W ograniczonym natomiast zakresie, chcąc określić wpływ natury surowca wyjściowego oraz procesu jego spalania w kotle energetycznym na strukturę niespalonego węgla, wykorzystywała także węgiel kamienny i brunatny jako paliwa źródłowe.

W ramach analiz podstawowych właściwości fizykochemicznych materiału badawczego określono zawartość wilgoci, części lotnych, popiołu i stałej substancji palnej (analiza techniczna), ciepła spalania i wartość opałową oraz zawartość pierwiastków węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu (analiza elementarna).

Ocenę wpływu natury surowca wyjściowego oraz procesu jego spalania w kotle energetycznym na strukturę niespalonego węgla dokonano za pośrednictwem rentgenowskiej mikroanalizy składu chemicznego (SEM-EDS), rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD) oraz analizy rozszerzonego składu pierwiastkowego (ICP-OES). W oparciu natomiast o niskotemperaturową adsorpcję benzenu/azotu/dwutlenku węgla oraz rtęciową porozymetrię wysokociśnieniową oznaczono parametry struktury porowatej. Analizie mikrostruktury niespalonego węgla posłużyła nadto skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-BSE/SE), a stopień i dezintegrację ziaren węglowych określono przy pomocy analizy sitowej.

Identyfikację i ilościowe oznaczenia grup powierzchniowych węgiel-tlen dokonano dodatkowo na drodze miareczkowania alkacymetrycznego, zgodnie z metodą selektywnego zobojętniania Boehma, natomiast w celu określenia ilości oraz względnej mocy centrów aktywnych, przeprowadzono adsorpcję/desorpcję dwóch związków referencyjnych: amoniaku i dwutlenku węgla w reaktorze ze złożem stałym, z wykorzystaniem termogawimetry sprężonego ze spektrofotometrycznym analizatorem składu gazu.

W celu kompleksowej oceny przydatności badanych materiałów w zaproponowanych procesach, Autorka dokonała analizy ich zapłonu, według opracowanej na potrzeby pracy metody. Wykorzystano do tego celu różnicowy kalorymetr skaningowy (DSC), w oparciu

o obowiązującą polską normę PN-C-06306:2012, dedykowaną badaniu temperatury zapłonu karbonizatów węglowych.

Istotną część pracy doktorskiej mgr inż. A. Kisieli stanowiły badania reaktywności niespalonego węgla w procesie zgazowania w atmosferze dwutlenku węgla oraz jego właściwości adsorpcyjno-katalitycznych w procesach oczyszczania spalin kotłowych z dwutlenku siarki i tlenku azotu.

W pierwszym etapie Autorka wykonała badania izotermicznego zgazowania materiału badawczego w czterech temperaturach (950, 1000, 1050, 1100 °C) w atmosferze 100% CO₂ z zastosowaniem termowagi (TG). Zmiennymi uwzględnionymi w analizie była natura materiału węglowego oraz maksymalna temperatura zgazowania. Badania posłużyły Autorce dysertacji do przeprowadzenia analizy przebiegu procesu, a uzyskane dane pozwoliły na określenie postaci równania kinetycznego oraz wyznaczenie wartości jego współczynników, w oparciu o opis matematyczny bez i z uwzględnieniem parametrów struktury porowatej. Dodatkowo, osobnej ocenie poddano wpływ tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych na reaktywność zgazowania materiału węglowego.

W kolejnym etapie badań, w celu zweryfikowania praktycznych możliwości zastosowania niespalonego węgla jako adsorbentu / katalizatora oraz wyznaczenia zależności wiążących efektywność procesów z własnościami jego powierzchni, Autorka przeprowadziła testy: (1) adsorpcji dwutlenku siarki, (2) katalitycznej redukcji tlenku azotu za pomocą amoniaku, jako czynnika redukującego w obecności nieruchomego złoża materiału. Badania prowadzono w temperaturze 120 °C, wobec mieszanin gazów zawierających, w przypadku procesu (1): dwutlenek siarki i argon (jako czynnik nośny), także tlen i parę wodną, a w przypadku procesu (2): tlenek azotu, amoniak i azot (jako czynnik nośny). Chcąc określić wpływ parametrów procesowych na charakter nasycania złoża adsorbentu / katalizatora, dokonała także opisu matematycznego procesu. Ocenie skuteczności odsiarczania mieszanin gazowych posłużyło końcowe stężenie dwutlenku siarki w złożu surowym oraz złożu poddanym adsorpcji. Ze względu na odmienny charakter mechanizmu procesu w obecności O₂ i H₂O_(g) w celu jego interpretacji odniesiono się do końcowego stężenia siarki w fazie stałej. Określeniu redukcji tlenku azotu posłużył pomiar „on-line” jego stężenia na wlocie i wylocie z reaktora za pomocą spektrofotometrycznego analizatora składu gazu.

W ramach realizowanych badań szczegółowych mgr inż. Anna Kisiela zbudowała stanowisko eksperymentalne do oczyszczania zasymulowanych spalin kotłowych. Opracowała także złożoną procedurę badawczą, która została wykorzystana do oceny reaktywności oraz właściwości adsorpcyjno-katalitycznych porowatych materiałów węglowych. W celu

natomiast uzyskania spójnego obrazu struktury porowatej i chemicznej materiału badawczego, wnioski dla poszczególnych zadań szczegółowych oparto na wynikach, które uzyskano różnymi metodami badawczymi. W toku przeprowadzonych prac Autorka dysertacji rozwinęła ponadto metodę oznaczania entalpii tworzenia składników gazowych, powstających w wyniku reakcji zgazowania / desorpcji, opartą na sygnale DSC (Differential Scanning Calorimetry). Na potrzeby z kolei temperaturowo-programowej desorpcji, służącej określeniu siły oddziaływań między miejscem katalitycznym, a miejscem aktywnego składnika gazowego, zastosowano analizę termogravimetryczną, sprzężoną ze spektrofotometrycznym analizatorem składu gazów (FTIR).

Wykonane badania stały się podstawą do przedstawienia przez Autorkę dysertacji w rozdziale 6. rekomendacji perspektywicznych kierunków zagospodarowania wysokouwęglonych odpadów oraz zdefiniowanie odpadu i określenie jego statusu prawnego.

Krytyczna ocena przedstawionych właściwości fizykochemicznych pozwoliła Autorce zauważyć, że analizowane niespalone węgle, z uwagi na swoje pożądane cechy, zwłaszcza wysoką wartość opałową, znaczny udział frakcji palnych oraz niską zawartość wilgoci, mogą być użytkowane jako paliwa na potrzeby spalania i współspalania. Autorka zaznaczyła, że za dodatkową zaletę, przy ponownym wprowadzeniu tego materiału do komory spalania, należy uznać jego duże rozdrobnienie (pylistość), które powinno sprzyjać szybszemu wypaleniu części organicznej. Autorka zauważyła równocześnie, że niska reaktywność i dość znaczna temperatura zapłonu skłaniają do opinii, iż niespalone węgle mogą funkcjonować korzystniej jako paliwa przeznaczone do współspalania w mieszanie z węglem, aniżeli jako samodzielne paliwa energetyczne.

Badania własne Autorki dowodzą ponadto, iż wszystkie analizowane materiały posiadają cechy umożliwiające ich zagospodarowanie na drodze zgazowania. Przy odpowiednio długim czasie przebywania materiałów w wysokiej temperaturze i w obecności dwutlenku węgla, możliwa jest konwersja całości ich substancji organicznej do formy gazowej. Obecność znacznych ilości tlenku węgla pośród produktów jest szczególną zaletą z punktu widzenia stosowania powstałego gazu do syntezy organicznej, natomiast oznaczenia reaktywności w dwutlenku węgla wskazują, że niespalone węgle ulegają konwersji znacznie szybciej niż powszechnie zgazowywany koks ponaftowy, dlatego w konkluzji Autorka stwierdza, że wysoka reaktywność pozwoli na użytkowanie badanych materiałów w gazogeneratorach o bardziej kompaktowej budowie.

W badaniach dotyczących właściwości adsorpcyjnych niespalonego węgla Autorka zaobserwowała, że parametrem negatywnie wpływającym na stopień adsorpcji jest zarówno

całkowita zawartość popiołu w materiale węglowym, jak i obecność Al_2O_3 w substancji mineralnej.

W badaniach dotyczących redukcji tlenków azotu z kolei Autorka zauważyła, że wymagają one zastosowania katalizatora węglowego, który powinien charakteryzować się obecnością zarówno kwasowych, jak i neutralnych/ zasadowych powierzchniowych grup funkcyjnych, ponieważ odpowiednia ich zależność z porowatością złoża, wyrażona współczynnikiem dostępności centrów aktywnych złoża, determinuje efektywny poziom redukcji.

W rozważaniach swoich Autorka dochodzi do stwierdzenia, że zarówno w przypadku adsorpcyjnego, jak i katalitycznego usuwania zanieczyszczeń ze spalin kotłowych, czynnikiem ograniczającym skuteczność procesów jest zbyt duże rozdrobnienie materiału węglowego. Zniwelowaniu powyższych problemów posłużyłaby, co prawda, granulacja materiału, proces ten jednakże generuje dodatkowe koszty i – co ważne – może wpłynąć na pogorszenie właściwości adsorpcyjno-katalitycznych niespalonego węgla.

Ostatecznie jednak Autorka stwierdza, iż zadowalające testy oczyszczania mieszanin gazowych z wykorzystaniem niespalonych węgli pozwalają rekomendować je do zagospodarowania na potrzeby usuwania zanieczyszczeń gazowych ze spalin kotłowych.

Autorka dysertacji w podsumowaniu rozważań prezentowanych w rozdziale 6. dochodzi do stwierdzenia, że zastosowana w pracy złożona procedura oznaczania właściwości fizycznych i chemicznych niespalonego węgla, otrzymanego z lotnego popiołu, dostarcza argumentów do podjęcia prac badawczych na rzecz ich wykorzystania także w innych dziedzinach, np. w oczyszczaniu roztworów wodnych, usuwaniu lotnych związków organicznych czy magazynowaniu energii.

Rozdział 7. zawiera podsumowanie i wnioski końcowe z dysertacji.

W ocenie recenzenta uzyskane wyniki badań i ich omówienie, przedstawione przez Autorkę dysertacji, stanowią o wysokiej wartości merytorycznej ocenianej rozprawy doktorskiej.

3. Ocena rozprawy

Postawione w rozprawie doktorskiej cele badawcze zostały przez mgr inż. Annę Kisielę zrealizowane. Autorka oryginalnie rozwiązała problem naukowy, mający też istotne znaczenie praktyczne. Wnikliwie przestudiowała oraz przeanalizowała literaturę tematu dotyczącą termicznej konwersji wysokouwęglonych odpadów, właściwie określiła cel i za-

kres pracy. Praca została zredagowana w sposób przejrzysty i zwięzły. Autorka konsekwentnie realizując zamierzenia, poprawnie zaplanowała badania eksperymentalne.

W ocenie recenzenta Autorka wykazała się także umiejętnością wnikliwej analizy pomierzonych parametrów, wykorzystania ich w celu porównania wyników badań oraz określenia wpływu natury surowca wyjściowego, struktury porowatej, krystalicznej i chemicznej niespalonego węgla na równania kinetyczne i wartości ich współczynników. Uważam, że uzyskane przez Autorkę wyniki badań mogą być w przyszłości podstawą do modernizowania i zintensyfikowania procesów adsorpcyjno-katalitycznych w technologiach oczyszczania spalin kotłowych.

Pragnę zauważyć, że przeprowadzone przez Autorkę badania są dodatkowo interesującym głosem w dyskusji na temat aktualnie rozwijanych zagadnień z pogranicza energetyki zawodowej oraz ochrony środowiska, m.in. wpływu warunków panujących w kotle energetycznym na właściwości fizykochemiczne substancji węglowej, mechanizmu zgazowania w atmosferze dwutlenku węgla czy adsorpcyjnego odsiarczania i katalitycznego odazotowania spalin kotłowych za pomocą wysokouwęglonych odpadów.

Za oryginalny dorobek Autorki dysertacji należy uznać:

- ✓ wykazanie, że warunki panujące w energetycznym kotle przemysłowym:
 - wyraźnie zmieniają strukturę substancji węglowej, a charakter tych zmian jest następstwem właściwości fizykochemicznych paliw źródłowych,
 - sprzyjają formowaniu się na powierzchni części palnych kwasowych grup funkcyjnych (karboksylowych, laktozowych, fenolowych) oraz o charakterze neutralnym (karbonylowych), wpływających pozytywnie zarówno na skuteczność adsorpcji dwutlenku siarki, jak i katalityczną redukcję tlenków azotu;
- ✓ wykazanie, że niespalone węgle z lotnego popiołu węgla brunatnego cechuje otwarta i polidispersyjną struktura porowata, konkurencyjna w stosunku do struktury porowatej komercyjnych koksów węglowych, a obszar mezo- i makroporów ma główny udział w ich całkowitej powierzchni zewnętrznej, podczas gdy rola krawędzi ziaren jest znikoma;
- ✓ zidentyfikowanie – dla prób niespalonych węgli z lotnego popiołu węgla brunatnego – kwasowo-zasadowych centrów aktywnych;
- ✓ wykazanie, że na szybkość reakcji zgazowania mają wpływ:
 - parametry struktury niespalonych węgli,

- charakter chemiczny powierzchni niespalonych węgli, czyli zawartości grup funkcyjnych,
- temperatura procesu;
- ✓ stwierdzenie, że – ze stosowanych do tej pory modeli – charakter zgazowania materiałów węglowych zdecydowanie wierniej oddaje model Bhatii i Perlmuttera niż model zintegrowany, a energia aktywacji dla reakcji zgazowania niespalonych węgli nie jest współzależna od wskaźnika paliwowego (FR);
- ✓ wykazanie, że adsorpcja dwutlenku siarki jest kinetyczną reakcją drugiego rzędu, zależną od obecności ugrupowań węgiel–tlen o słabym charakterze kwasowym i tych o charakterze neutralnym, a opis matematyczny procesu potwierdza znaczenie zjawiska chemisorpcji i istnienie korelacji między objętością mikroporów i centrów aktywnych oraz strukturą porowatą;
- ✓ stwierdzenie, że redukcja tlenków azotu jest kontrolowana przez dwa następujące po sobie etapy. W pierwszej kolejności dochodzi do reakcji amoniaku z fenolową grupą hydroksylową, tj. C-OH, w konsekwencji czego powstaje kompleks aktywny $\text{CO}(\text{NH}_4)^+$. W kroku następnym zaś, na skutek reakcji tlenku azotu z grupą karbonylową, tj. C=O, utworzony zostaje kompleks C(ONO). Dalsza reakcja C(ONO) z $\text{CO}^-(\text{NH}_4)^+$ prowadzi do wytworzenia N_2 i H_2O ;
- ✓ stwierdzenie, że stopień konwersji amoniaku jest wypadkową obecności kwasowych centrów aktywnych w materiale węglowym oraz jego porowatości, a także wprowadzenie autorskiego współczynnika ξ , traktującego o dostępności centrów aktywnych złoża;
- ✓ stwierdzenie, że wnioski płynące z pracy mogą być przyczynkiem do tego, aby niespalony węgiel odzyskiwany z lotnego popiołu, w świetle prawa, mógł być klasyfikowany w kategoriach produktu, a nie odpadu paleniskowego, co świadczy o wielkim profesjonalizmie Autorki.

4. Uwagi do rozprawy

Praca została napisana bardzo starannie. Szczegółowa jednak analiza rozprawy doktorskiej prowadzi do następujących uwag o charakterze redakcyjnym i dyskusyjnym, przy czym należy podkreślić, że uwagi te nie pogarszają ogólnego pozytywnego wrażenia, ani nie obniżają wysokiej oceny merytorycznej wartości rozprawy.

4.1. Uwagi redakcyjne

Autorka nie ustrzegła się drobnych pomyłek i niezbyt precyzyjnych sformułowań:

- a) brak konsekwentnego stosowania jednostek układu SI (np. mg SO₂/Nm³ zamiast mgSO₂/m³_n, mg NO_x/Nm³ zamiast mg NO_x/m³_n, l min⁻¹ zamiast dm³ min⁻¹ itp.),
- b) brak konsekwentnego stosowania terminologii (np. jest „reżim kinetyczny”, a powinno być „warunek kinetyczny”, „fizysorpcja”, a powinno być „adsorpcja fizyczna”, „cząstek C₆H₆”, a powinno być „cząsteczek C₆H₆”, „indywidua chemiczne”, a powinno być „związki” i/lub „substancje chemiczne”),
- c) na str. 16¹¹ jest „Polskiej gospodarce”, a powinno być „polskiej gospodarce”,
- d) na str. 18₂, 23¹, 28₁₆ jest „50-tych, 90-tych, 80-tych”, a powinno być „50., 90., 80.”,
- e) na str. 23¹⁶ jest „Verfehren”, a powinno być „Verfahren”,
- f) na str. 143₃ jest „się kierować się, a powinno być „kierować się”,
- g) literówki (np. jest „wpływa” zamiast „wpływu”, jest „reaktywność” zamiast „reaktywności”, jest „właściwości” zamiast „właściwościami” itp.).

4.2. Uwagi dyskusyjne

Pragnę zauważyć, że dotrzymanie wartości standardów emisyjnych wymaga między innymi konsekwentnego instalowania i eksploataowania urządzeń do oczyszczania gazów, przy czym eksploatacja instalacji lub urządzenia nie powinna powodować przekroczenia standardów emisyjnych, które – w zakresie wprowadzania gazów do powietrza – zróżnicowane są w zależności od: rodzaju działalności, procesu technologicznego lub operacji technicznej, terminu oddania instalacji do eksploatacji, terminu zakończenia jej eksploatacji lub dalszego łącznego czasu jej eksploatacji. Proponowane zaś technologie oczyszczania spalin powinny być sprawdzone, technicznie dojrzałe i stosowane na podobnych obiektach, zapewniając wysoki stopień wykorzystania łatwo dostępnego sorbentu oraz możliwość gospodarczego zagospodarowania produktu oczyszczania.

Autorka dysertacji zarekomendowała niespalony węgiel z lotnego popiołu węgla kamiennego i brunatnego do zagospodarowania na potrzeby usuwania zanieczyszczeń gazowych ze spalin kotłowych, dlatego proszę wyjaśnić, jak uzyskane efekty badań w skali laboratoryjnej zostaną przeniesione do realizacji w skali przemysłowej dla warunków rzeczywistych (strumienia spalin, składu chemicznego spalin, dużego rozdrobnienia materiału węglowego itp.)?

5. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kisieli, przygotowana pod opieką prof. zw. dr. hab. inż. Wiesława Rybaka i promotora pomocniczego dr. hab. inż. Wojciecha Moronia, stanowi ważny i wartościowy wkład w poznanie i ocenę możliwości zagospodarowania wysokouwęglonych odpadów, reprezentowanych przez niespalony węgiel z lotnego popiołu węgla kamiennego i brunatnego. Jest to wkład zarówno poznawczy, jak i użyteczny, w szczególności w postaci zbadanych i opracowanych zależności korelacyjnych adsorpcyjnego i katalitycznego oczyszczania spalin kotłowych z dwutlenku siarki i tlenków azotu, w tym – przede wszystkim określenia roli parametrów struktury porowatej i charakteru chemicznego powierzchni wybranych materiałów.

Pragnę podkreślić, że recenzowana rozprawa doktorska jest opracowaniem oryginalnym, bardzo ważnym uzupełnieniem badań wielu autorów zagranicznych, dotyczących możliwości zastosowań materiałów węglowych jako adsorbentów i katalizatorów do ograniczenia emisji zanieczyszczeń dwutlenku siarki i tlenków azotu ze spalin.

Autorka dysertacji wykazała się bardzo dużą umiejętnością planowania złożonego eksperymentu pomiarowego, samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz opracowania wyników pomiarów i ich interpretacji, a także opisu, co stanowi istotną zaletę tej pracy.

Uważam, że przedstawiona do opinii rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kisieli spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr 65, poz. 595; Dz.U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365; Dz. U. z 2011 r., nr 84, poz. 455), dlatego z **pełnym przekonaniem wnoszę do Wysokiej Rady o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.**

Wrocław, dnia 4.03.2018 r.

Jożef Kurayka.

