



Prof. UAM dr hab. Marek Widera  
e-mail: widera@amu.edu.pl

Poznań, dnia 01-08-2023

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Sęk,  
pt. „**Mineralne surowce odpadowe jako potencjalne sorbenty SO<sub>2</sub> w technologiach  
oczyszczania spalin w sektorze energetycznym**”

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Sęk została wykonana na prośbę Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki o Ziemi i Środowisku, Pana prof. dra hab. inż. Jacka Matyszkiewicza (znak pisma: RDN-NoZiŚ-dz.510-11/2023), zgodnie z decyzją Rady Dyscypliny Naukowej Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 26 czerwca 2023 r. Promotorem recenzowanej pracy jest Pan prof. dr hab. inż. Tomasz Bajda.

### 1. Konstrukcja pracy doktorskiej

Recenzowana praca ma formę pojedynczej, opracowanej monografii napisanej w jęz. polskim. Obejmuje ona 132 strony, w tym 127 ponumerowanych, 45 figur (makro- i mikrofotografie, różnego typu krzywe, diagramy, schematy itd.), 21 tabel i 97 pozycji literaturowych, w tym 65 anglojęzycznych. Praca ta składa się z aż 13 rozdziałów, a jej konstrukcja jest jak najbardziej poprawna. Pierwsze 3 krótkie rozdziały można potraktować jako wstępne, gdyż obejmują one kolejno: wprowadzenie, cel badań i wybrane krajowe regulacje prawne dotyczące emisji SO<sub>2</sub> (s. 1–8). Następne 4 rozdziały zawierają zwięzłe, rzeczowe wprowadzenie w problematykę i metodykę badawczą, co dobrze odzwierciedlają ich tytuły: surowce mineralne do produkcji sorbentów SO<sub>2</sub>, technologie obniżania emisji SO<sub>2</sub>, materiał do badań i metodyka badań (s. 9–42). Rozdziały 8. i 9., czyli wyniki badań i dyskusja wyników badań, stanowią zasadniczą część recenzowanej pracy (s. 43–110). Ostatnie 4, krótkie rozdziały to: wnioski, literatura, spis figur i spis tabel (s. 111–127).

### 2. Cel pracy doktorskiej

Cel badań został jasno sformułowany przez Doktorantkę na s. 2–3 recenzowanej pracy, czyli wykazanie efektywności sorpcji SO<sub>2</sub> w warunkach suchych metod odsiarczania, zwłaszcza w technologii fluidalnego spalania węgla, biomasy, odpadów komunalnych itd. Wskazano też praktyczny cel badań polegający na wykorzystaniu „odpadów”, powstałych wcześniej przy eksploatacji surowców węglanowych lub tzw. kopalini towarzyszących (np. wydobywaniu węgla brunatnego), które mogłyby być wykorzystane w energetyce. Doktorantka zdaje sobie sprawę, że nie wszystkie ww. „odpady” węglanowe mają wystarczającą efektywność sorpcji SO<sub>2</sub>. Dlatego, zdaniem Doktorantki, by taki sorbent mógł znaleźć potencjalne zainteresowanie (elektrownie, ciepłownie) musi być dobrej jakości i być zlokalizowany względnie blisko odbiorcy, czyli atrakcyjny ekonomicznie.

### 3. Uwagi ogólne

Recenzowana praca doktorska jest opracowaniem przemyślanym, wachlarz użytych metod szeroki, a wyniki badań dobrze udokumentowane. Doktorantka najpierw wprowadza czytelnika w istotę problemu odsiarczania poprzez omówienie głównych technologii obniżania emisji SO<sub>2</sub> zarówno w wyniku odsiarczania spalin, jak i odsiarczania w palenisku/kotle (s. 12–23). Zdaniem recenzenta wzmiankowane informacje zostały bardzo dostępne podane, tj. ani zbyt ogólnikowo, ani bez zbytej szczegółowości. Następnie scharakteryzowano, też bardzo umiejętnie, materiał do badań. W tym przypadku podano nazwę sorbentu („odpadu”, kopaliny towarzyszącej), lokalizację poboru próbek oraz podstawowe informacje stratygraficzne i geologiczne na temat złóż, z których badane próbki pochodzą (s. 24–32).

Doktorantka zastosowała liczne metody badawcze, które pogrupowała następująco: mineralogiczno-petrograficzne, fizyko-chemiczne i eksperymentalne (s. 33–42). Do pierwszej grupy metod należy mikroskopia optyczna i skaningowa oraz dyfraktometria rentgenowska. Spośród metod fizyko-chemicznych wykorzystano spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie i absorpcyjną spektrometrię atomową (skład chemiczny), termogravimetrię, niskotemperaturową sorpcję azotu i porozymetrię rtęciową. Z kolei eksperymenty obejmowały proces dekarbonatyzacji i siarczanowania w instalacji zaprojektowanej w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH.

Wymienione metody są/były wystarczające do realizacji ww. celów badawczych jakie postawiła sobie Doktorantka. Z kolei część eksperymentalna, stanowiąca integralny element badań, na pewno jest wartością dodaną recenzowanej pracy. Uzyskane wyniki są wiarygodne, gdyż są bardzo dobrze udokumentowane w postaci tabelarycznej oraz: mikrofotografii (Ip i Xp), dyfraktogramów (XRD-DSH), obrazów mikroskopii skaningowej (SEM-BSE), map mikrosondy elektronowej (WDS), wykresów rozkładu objętości porów i krzywych termicznych (TG i DTA). Podobnie dyskusja uzyskanych wyników (s. 101–110), poza kwestią wieku wapieni (patrz poniżej), nie budzi zastrzeżeń. Ta część pracy doktorskiej świadczy o znajomości przez Doktorantkę problemu sorbentów SO<sub>2</sub>, znajomości literatury tak krajowej, jak i zagranicznej oraz umiejętności dostrzeżenia ograniczeń w przypadku zastosowania np. wapieni jako sorbentów w technologii spalania fluidalnego. Z dyskusji wyników i spisu literatury wynika, że Doktorantka aktywnie uczestniczyła w podobnych badaniach, prowadzonych przez byłych i obecnych pracowników AGH, tj. prof. T. Ratajczaka i dr E. Hycnar, których wyniki opublikowano w wysoko punktowanych czasopismach o zasięgu światowych: *Resources* – 1 artykuł, *Minerals* – 2 artykuły. Z kolei we (po) wnioskach znalazł się autorski schemat sorpcji SO<sub>2</sub> (s. 114), który jest nie do przecenienia. W graficzny sposób Doktorantka przedstawiła różne ścieżki sorpcji SO<sub>2</sub>, ale, zdaniem recenzenta, powinien on znaleźć się i być omówiony w rozdziale, gdzie dyskutowane są uzyskane wyniki badań.

Recenzowana praca nie jest pozbawiona wad o charakterze ogólnym i szczegółowym, które nie wpływają znacząco na ocenę końcową. Uważam, że obowiązkiem Recenzenta (może istotniejszym niż wymienianie zalet) jest wskazanie uchybień recenzowanej pracy

doktorskiej. Do najważniejszych z nich należą te, które zaliczają się do edytorsko-językowych:

- niekompletny spis treści; brakuje następujących podrozdziałów: 4.1–4.3, 5.1 i 5.2 oraz 6.2;
- niewłaściwa interpunkcja; głównie poprzez stosowanie „amerykańskiego” sposobu stawiania przecinka, tj. na początku zdania po: ponadto, w rezultacie itd.;
- niekonsekwentne używanie łącznika i myślnika oraz spacji (brak lub zbędna);
- niepotrzebne pisanie skrótów „Fig.” i „Tab.” wielką literą – w jęz. polskim pisze się je małą literą; poza tym w podpisach figur, tabel i w ich spisie są pełne nazwy, tj. Figura i Tabela;
- cytowane pozycje najczęściej oddzielane są średnikiem, ale zdarza się też przecinek;
- używanie co najmniej kilka razy kolokwializmów lub skrótów myślowych, np.: badania nie ustaliły, wykazano badaniami, kryształły budują, złożę jest rozerwane, na ten moment, oceniono na dobre, w pierwszym/w początkowym etapie itd.;
- niekonsekwentnie pisane skrótów angielskie, tj. małą lub wielką literą, kursywą lub bez;
- w spisie literatury są różnie zapisane te same czasopisma (np. część nazw czasopism pisana jest małą literą), niekiedy brakuje stron lub wydawcy;
- na niektórych figurach opisy są zbyt małe, a przez to nieczytelne.

W kilku przypadkach zastosowano skrótów myślowe, niedopowiedzenia albo po prostu uznano za zbędne dokładniejsze wyjaśnienie. Dlatego u recenzenta zrodziły się wątpliwości w kilku kwestiach, na które będzie oczekiwał odpowiedzi w czasie publicznej obrony:

- 1) Na str. 31. Doktorantka napisała, że barwa magnezytu zależy od zawartości żelaza. Co to ogólne stwierdzenie znaczy?
- 2) Gdzie na przykładowej figurze 24. (s. 70) widać i jak odczytano tak precyzyjnie temperatury ekstermów 775 i 824°C (nie ma ich w tab. 11.) oraz ubytek masy 48,4% wag.?
- 3) Dlaczego wg Doktorantki wartym przedyskutowania był wpływ wieku badanych wapieni na ich efektywność sorpcyjną (s. 102 i 103) i czy wyciągnięty wniosek nie jest „oczywistą oczywistością” dla geologa?

#### 4. Uwagi szczegółowe

Doktorantka nie ustrzegła się też innych błędów, które nie są liczne w recenzowanym manuskrypcie, ale warto zwrócić na nie uwagę. Zostaną one wymienione w kolejności pojawiania się w tekście:

- ‘desulfurization’ (w anglojęzycznym tytule pracy – strona nienumerowana); wg recenzenta powinno być napisane w British English, tj. ‘desulphurisation’;
- zamiast 80-tych i 90-tych itd. (np. s. 1, 7, 12, 21, 22); powinno być **80.** i **90.** itd.;
- zamiast do roku 2040 (s. 5); powinno być do **2040 roku**;
- Houte i in. (1978) przeprowadzał (s.10); powinno być Houte i in. (1978) przeprowadzali;
- K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (s. 18); powinno być K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>;
- w trzeciorzędzie (s. 30) – archaizm!; powinno być w paleogenie i neogenie;
- mineralogiczno – petrograficzne i fizyko – chemiczne (s. 33); powinno być mineralogiczno-petrograficzne i fizyko-chemiczne;

- według Folka i wg klasyfikacji Dunhama (s. 43, 102); powinno być według Folka (**rok**) i wg klasyfikacji Dunhama (**rok**); tych pozycji brakuje też w spisie literatury;
- E (Ip), F (Xp) (s. 44); powinno być **G** (Ip), **H** (Xp);
- obrazowanie SEM-BSE (s. 51, 52, 67, 68, 85–87); może **obraz** SEM-BSE?
- na ich podobną genezę powstania (s. 75); powinno być na ich podobną **genezę** lub na ich podobne **powstanie**; geneza powstania – tautologia, jak forma morfologiczna albo cofać się do tyłu;
- skala Ahlstroma (1995) (s. 101, 102, 115) – to samo jest zapisane na 3 różne sposoby.

### 5. Ocena końcowa pracy doktorskiej

Moja ocena recenzowanej pracy doktorskiej jest bardzo pozytywna. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania mają walory poznawcze, ale nade wszystko aplikacyjne. Wyniki Jej badań nad zastosowaniem „odpadów” węglanowych jako sorbentów SO<sub>2</sub> w procesie spalania (węgla, biomasy itd.) mogą być wykorzystane już w niedalekiej przyszłości. Wpisuje się to w światowy trend badań nad utylizacją hałd/zwałów oraz odzyskiwania z nich pierwiastków i minerałów, które wcześniej uznawano za nieprzydatne lub nieopłacalne do zagospodarowania, a obecnie są deficytowe.

Doktorantka w pełni osiągnęła ambitne cele badawcze jakie sformułowała we wstępnych rozdziałach rozprawy. Zastosowana metodyka badawcza jest poprawna i zgodna ze standardami stosowanymi w naukach o Ziemi i środowisku. Przedstawione wyżej uwagi krytyczne (łatwe do wyeliminowania w czasie przygotowania monografii do druku) nie obniżają wartości merytorycznej pracy. Słowem, Doktorantka dobrze opanowała warsztat badawczy i potrafi krytycznie ocenić wartość uzyskanych wyników.

Stwierdzam więc z pełnym przekonaniem, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wszystkie warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 z dnia 3 lipca 2018 r. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Sęk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

