

Kraków 01.09.2023 r.

Dr hab. inż. Magdalena Wdowin, prof. IGSMiE PAN
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
Wybickiego 7A
32-261 Kraków

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Sęk

pt.: „Mineralne surowce odpadowe jako potencjalne sorbenty SO₂ w technologiach oczyszczania spalin w sektorze energetycznym”

Podstawą do opracowania recenzji rozprawy doktorskiej było pismo z dnia 28.06.2023 r., Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku”, Pana prof. Jacka Matyszkiewicza.

Dokonana ocena rozprawy doktorskiej ma odpowiedzieć na pytanie i uzasadnić czy i w jakim stopniu recenzowana rozprawa odpowiada zapisom określonym w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające.

W związku z czym w recenzji dokonano oceny, czy zawartość merytoryczna rozprawy doktorskiej prezentuje oryginalne rozwiązanie, odpowiednią ogólną i szczegółową wiedzę kandydatki w dyscyplinie naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku”, a także czy wskazuje na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (jego oryginalności, sformułowania i uzasadnienia problemu badawczego, przyjętych tez).

Ocena celowości podjętej tematyki

Tematyka badawcza przedstawiona w dysertacji obejmuje badania nad efektywnością mineralnych surowców węglanowych (wapienie, dolomity, magenzyty) względem wychwytywania SO_x. Pomimo założeń unijnych nakazujących rozwój technologii OZE energetyka bazująca na paliwach kopanych ciągle stanowi główne źródło energii w Polsce, a co za tym idzie problem emisji zanieczyszczeń takich jak SO_x, NO_x czy CO₂ ciągle stanowi jedno z wyzwań. Istotnym aspektem jest fakt, że o ile w energetyce bazującej na kotłach pyłowych (główne rozwiązanie energetyki konwencjonalnej)

technologie odsiarczania są sprawdzone i powszechnie stosowane, tak w przypadku kotłów fluidalnych jest to technologia mało popularna w naszym kraju stąd badania w tym obszarze z pewnością znajdują swoje uzasadnienie.

W Polsce dominującą technologią odsiarczania są metody mokre lub półsuche w wyniku których otrzymujemy produkt uboczny jakim są gipsy (w przypadku metody mokrej) bądź produkty poreakcyjne (PPRy – półsuchej metodzie odsiarczania). Metoda sucha nie jest powszechna z uwagi na znaczne zużycie sorbentu.

Doktorantka w swojej pracy skupia się nad badaniami wapiennych, dolomitowych i magnezytowych surowców mineralnych i odpadowych pod kątem uzyskania wydajnych sorbentów tlenków siarki w warunkach „suchych”. Istotnym aspektem jest podjęcie próby wykorzystania surowców odpadowych (pyłu wapiennego i dolomitowego), jak również ich modyfikacji związkami potasu.

W mojej opinii badania tego typu są istotne z uwagi na fakt, iż energetyka konwencjonalna będzie nam towarzyszyć jeszcze przez długi czas w związku z tym poszukiwanie doskonalszych metod oczyszczania spalin, które sprostają limitom emisyjnym stawianym przez dyrektywę IED są bardzo potrzebne. Z kolei rozważenie jako sorbentu surowców odpadowych jest istotne z uwagi na rozwój gospodarki cyrkularnej i zrównoważonego rozwoju w kraju.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że tematyka rozprawy doktorskiej została wybrana prawidłowo, a całość podjętej pracy uwarunkowana była nie tylko potrzebami naukowo-badawczymi, ale również jej potencjalnymi efektami praktycznymi.

Ocena rozprawy

Przedstawione w pracy doktorskiej treści naukowe są zgodne z tytułem i obejmują prace badawcze w zakresie analizowania wybranych surowców mineralnych do wychwytywania tlenków siarki.

Praca doktorska liczy 127 stron i podzielona została na 10 rozdziałów oraz dodatkowo zawiera spis literatury, figur i tabel. Układ manuskryptu jest klasyczny dla tego typu prac, a zawarte w nim treści przedstawiono syntetycznie i poprawnie. Pracę rozpoczyna krótkie, jednostronicowe wprowadzenie pozwalające czytelnikowi zrozumieć celowość podjętej w pracy tematyki badawczej.

Kolejny, zajmujący 3 strony rozdział dotyczy przyjętych w pracy celów oraz tez. Zarówno przyjęte cele, jak i tezy zostały klarownie i zwięźle sformułowane. Jako tezy autorka przyjęła:

- *„Mineralne surowce odpadowe typu węglanowego są w stanie zwiększyć efektywność sorpcji dwutlenku siarki w technologiach suchego oczyszczania spalin.*
- *Proces dekarbonatyzacji zależy od cech teksturalnych i strukturalnych oraz składu chemicznego sorbentu i ma decydujący wpływ na efektywność sorpcji dwutlenku siarki w technologiach suchego oczyszczania spalin.*
- *Skład chemiczny sorbentu wpływa na rozwój powierzchni właściwej i porowatości, podczas procesu dekarbonatyzacji.”*

Aby udowodnić postawione tezy Doktorantka przyjęła za główne cele:

- *„wskazanie surowców wykazujących większą efektywność sorpcji SO₂ w metodach suchych od aktualnie stosowanych, bazując na:*
 - *mineralnych surowcach odpadowych powstających w wyniku przeróbki skał węglanowych;*
 - *surowcach węglanowych eksploatowanych ze złóż naturalnych, których parametry jakościowe utrudniają wykorzystanie w dotychczas przyjętych kierunkach wykorzystania.*
- *ocena efektywności sorpcji SO₂ wybranych węglanowych mineralnych surowców odpadowych i naturalnych; określenie głównych czynników mających wpływ na efektywność sorpcji SO₂ w metodach suchych.”*

Po przeczytaniu dysertacji można stwierdzić, iż cele pracy zostały zrealizowane, a założone tezy są właściwie sformułowane.

Kolejne 3 rozdziały stanowią część teoretyczną pracy podzieloną na obszary tematyczne tj.:

- Rozdział 3 (4 stron) omawia główne krajowe, jak i europejskie regulacje prawne dotyczące emisji SO₂;
- Rozdział 4 (3 strony) podzielony na 3 podrozdziały, w których Autorka krótko omawia surowce mineralne wykorzystywane do produkcji sorbentów SO₂ z wyszczególnieniem surowców węglanowych, sorbentów modyfikowanych oraz pozostałych;
- Rozdział 5 (12 stron) charakteryzuje komercyjne oraz badawcze metody obniżania emisji SO₂ z wyszczególnieniem metod odsiarczania gazów spalinowych jak i obniżenia emisji SO₂ na etapie spalania paliwa.

Rozdział 6 (10 stron) rozpoczyna część badawczą omawiającą materiał badawczy jaki został wykorzystany w zaplanowanych w dysertacji eksperymentach. Autorka wytypowała do badań zarówno surowce mineralne eksploatowane w złożach, jak i zalegające na hałdach. Wybrane frakcje ziarnowe mieściły się w przedziale 0,125 – 0,25 mm które stanowią frakcję odpadową. Badane surowce naturalne stanowiły materiał wapienny – skały nadkładu węgla brunatnego z rejonu Bełchatowa, dolomitowy – pochodzący ze złóż Chruszczobród 2 i Rędziny oraz magnezytowy – ze złóż Braszowice, Szklary oraz Wiry. Dodatkowo autorka w przypadku materiału wapiennego podjęła próbę modyfikacji chemicznej związkami wodorowęglanu potasu (KHCO_3).

W rozdziale 7 (10 stron) Doktorantka charakteryzuje metody badań jakie wykorzystano w celu udowodnienia założonych w dysertacji tez. Poza badaniami charakteryzującymi wytypowane do badań surowce mineralne tj. mikroskopia optyczna (mikroskop optyczny do światła przechodzącego), analiza SEM-EDS (mikroskop skaningowy) oraz XRD (dyfraktometr rentgenowski), jak również analiza chemiczna (ICP-OES), porozymetryczna/teksturalna (porozymetr rtęciowy oraz sorptomat), a także analizy termiczne (termograwimetr) przeprowadzono testy sorpcji SO_2 z wykorzystaniem prototypowej linii zbudowanej w katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii.

Rozdział 8 (58 stron) dotyczy wyników badań uzyskanych w wyniku realizacji prac analitycznych. Autorka szczegółowo przedstawiła i omówiła wyniki przeprowadzonych prac. Szczegółowe wyniki dla poszczególnych materiałów badawczych zestawione zostały w 4 podrozdziałach, w których analogicznie dla badanych materiałów zestawiono kolejno wyniki składu fazowego, składu chemicznego, wskaźników reaktywności (RI) i sorpcji (CI), parametrów teksturalnych, obserwacji SEM wyników procesu dekarbonizacji oraz wyniki dla produktów po odsiarczeniu.

W rozdziale 9 (10stron) Doktorantka szczegółowo omawia uzyskane wyniki badań powołując się na prace innych autorów oraz uzasadniając otrzymane w ramach przeprowadzonych analiz wyniki.

Rozdział 10 (4 strony) obejmuje kluczowe wnioski udowadniające przyjęte w pracy tezy.

Pracę kończy trzystronicowe podsumowanie oraz spis literatury liczący 99 pozycji, spis figur (45) oraz spis tabel (21).

Uwagi krytyczne

Praca napisana jest starannie, a przedstawione w niej informacje zostały omówione szczegółowo tworząc logiczną całość. Niemniej jednak w trakcie czytania rozprawy nasuwają się pewne drobne uwagi, które w przyszłości mogłyby być rozważone przez Autorkę:

- Autorka w rozdziale 5.1. omawia metody odsiarczania. W przypadku opisów dotyczących *adsorpcji z wykorzystaniem tlenków metali* czy *adsorpcji z wykorzystaniem zeolitów*, metody te stanowią raczej etap badawczy niż komercyjny, w związku z czym poprawniej byłoby zamieścić adnotację, że metody te stanowią etap testów i badań, a nie komercyjnych rozwiązań tym bardziej, że praca na którą powołuje się Autorka tj.: *Hanif i in. (2020) Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration, Environmental Science and Pollution Research volume 27, pages27515–27540*, omawia jedynie testy i badania nowych sorbentów. Stąd należałoby nieco doprecyzować opisy tych dwóch omawianych zagadnień, jak również ostatniego akapitu tego podrozdziału.
- Rozdział 6 Materiał do badań. Brak jest klarownego zestawienia (na przykład w formie tabelarycznej) próbek wytypowanych do badań. Opisy materiału są nietransparentne i czytelnik raczej musi się domyślać, że w każdym przypadku badany był surowiec mineralny, jak i odpad pylisty po jego eksploatacji składowany na hałdach. Dlatego przy przygotowaniu manuskryptu do druku należałoby rozważyć przedstawianie w bardziej klarowniej formie wytypowanych do badań próbek oraz ich ilości jak również materiałów modyfikowanych wodorowęglanem potasu.
- W podrozdziale 6.4. dotyczącym wapieni modyfikowanych chemicznie Autorka wspomina o frakcji ziarnowej jaka była badania, brakuje tej informacji dla próbek surowych. Również należałoby uspoźnić w tym celu Figurę 8, na której brak jest informacji o modyfikacji chemicznej.
- Rozdział 7.2. Autorka podaje informację „Minerały węglanowe, ze względu na podobieństwo właściwości optycznych są jednak trudno rozróżnialne w preparatach mikroskopowych, w związku z czym konieczne było wykonanie badań uzupełniających” - w zdaniu tym warto byłoby wymienić jakie analizy stanowiły badania uzupełniające.
- Rozdział 7.2.2. Nie do końca zrozumiałe jest wykorzystanie do oznaczania składu chemicznego ASA skoro również próbki badano metodą ICP-OES tym bardziej, że z dalszego opisu wynika że skład chemiczny oznaczono metodą miareczkową oraz ICP-OES? Opis ten należałoby doprecyzować. Również skorygować zdanie „W celu wykonania oznaczeń próbki z wydzielonej frakcji ziarnowej (0,2-0,25 mm) mineralizowano w stężonym kwasie solnym na gorąco.”, które jest stylistycznie źle sformułowane i powinno brzmieć następująco: *W celu*

wykonania oznaczeń próbki z wydzielonej frakcji ziarnowej (0,2-0,25 mm) materiał ten mineralizowano w stężonym kwasie solnym na gorąco.

- Rozdział 8.1 Autorka powołuje się na klasyfikację Dunhama warto byłoby umieścić w tym miejscu odpowiednie powołanie na literaturę tegoż autora z roku 1962.
- W figurach przedstawiających obrazy SEM-BSE odczuwalny jest brak widma EDS ponieważ autorka w opisach tych odnosi się do składu mineralnego (przykładowo dla Fig. 13 C,D mowa jest o produktach siarczanowych). Zatem rodzi się pytanie na jakiej podstawie stwierdzono produkty siarczanowe nie przeprowadzając analiz EDS? Korzystniej byłoby w tego typu figurach zamieszczać również analizy EDS. Podobnie Figura 44, na której Autorka przedstawia mikrofotografie produktów odsiarczania nie zawiera analizy EDS.
- Autorka w tekście nie uzasadnia również braku krzywych termicznych dla próbki wapienia 2, gdzie dla wapienia 2 taki wykres został przedstawiony. Prawdopodobnie wybór przedstawionych wyników kierowany był jakimś kluczem, który warto byłoby wyjaśnić w pracy. Podobnie Autorka nie tłumaczy również przyczyn wyboru próbek do map WDS dlaczego przykładowo wybrano próbkę z Chruszczobrodu, a nie Rędzin podobnie dla wapieni (zaprezentowano tylko próbkę Wapień 2).
- W przypadku Figury 21 należałoby zweryfikować dane ponieważ mikrofotografia 21D przedstawia identyczny obraz jak Figura 13D.
- Tabela 20. Niezrozumiała jest informacja dotycząca wartości objętości makroporów obliczonych metodą azotu. Metoda z użyciem sorptomatu umożliwia obliczenie tego parametru dla mikro i mezoporów dla makroporów służy porozymetria rtęciowa.
- Rozdział 10. Korzystniej byłoby zamieścić zadanie wstępu do tego rozdziału aby nie zaczynać wniosków od punktów.

Praca zawiera również kilka błędów edytorskich, które w trakcie przygotowania manuskryptu do druku należałoby poprawić :

- Str. 7 sformułowania w nawiasach stanowiące wyrażenia w języku angielskim tj. „industrial emission directive” czy „best available techniques” należałoby umieścić kursywą tak jak ma to miejsce w większości pozostałych przypadków jak np. str. 11 (*oil shale*).
- Przygotowując pracę należy pamiętać, że korzystniej jest nie zostawiać przyimków prostych ani spójników na końcu wiersza co ma miejsce na str. 7 litera „w”, str. 27 litera „z”, str. 28 litera „i”, str. 31 litera „w”, str. 36 litera „w”, str. 38 litera „w”, str. 75 litera „w”, str. 78 i 79 litera

„w” w podpisie tabeli, str. 8 litera „w”, str. 95 litera „i” w podpisie tabeli, str. 100 litera „w”, str. 102 litera „w”, str. 106 litera „W”, str. 107 litera „w”.

- Str. 18 we wzorze stechiometrycznym związku $K_2S_2O_8$ cyfrę 8 proszę skorygować i zamieścić ją w formie indeksu dolnego.
- Str. 28 poprawniej byłoby w wartości 243,29 tys. t umieścić jednostkę SI podając wartość w tys. Mg, również należałoby w całym tekście zweryfikować poprawność stosowania jednostek SI.
- Str. 32. Proponuję nie zaczynać zdania od sformułowania skrótowego jak „Tzw.”.
- Figura 8 Autorka na grafice przedstawia rodzaj badań, jak również w nawiasie podaje metodę badawczą użytą w danej analizie. Wątpliwości budzi jedynie „Analiza elementarna (LECO) ponieważ „LECO” to nie metoda, a firma produkująca sprzęt badawczy, domyślam się, że Doktorantka miała na myśli metodę ICP lub ASA lub obie te metody dlatego grafikę tę należałoby skorygować.
- Str. 36 zdanie „ Pomimo starannego uśredniania próbek.....wynikającą ze charakteru.....były wykonywane w wielu powtórzeniach” proszę skorygować „ze” na „z” oraz korzystniej byłoby podać liczbę lub zakres powtórzeń.
- Str. 43, 66, 82 brak wyjustowania na końcu strony.
- Str. 47 należy pamiętać aby nie przenosić jednostek danej wartości do kolejnego wiersza. Tj. wyrażenie „12,2 m²/g” powinno znajdować się w jednym wierszu. Podobny przypadek strona kolejna tj. 48 wyrażenie „0,96 m²/g”.
- Należałoby również uspoźnić wyniki analiz XRD, gdzie przykładowo skład fazowy dla Figury 16 jest przedstawiony graficznie inaczej niż pozostałe figury dotyczące składu fazowego.
- Str. 60 Figura 19 brak jest symbolu D na fotografii, co należało by skorygować.
- Str. 96 proszę korygować „dntowano:” na „odnotowano”.
- Str. 113 zdanie: „Dodatkowo powstające na powierzchni ziaren fazy siarczanowe są porowate, co dodatkowo ma korzystny wpływ na wysoki stopień przereagowania.” Autorka użyła powtórzeń (wyraz „dodatkowo”) warto rozważyć przeredegowanie tej treści.
- Również spis literatury należy zweryfikować pod kątem indeksów górnych i dolnych oraz przyimków i łączników na końcu wiersza.

Należy jednak podkreślić, iż powyższe uwagi nie umniejszają wartości pracy doktorskiej, a recenzowana praca wnosi wiele istotnych elementów w części eksperymentalnej dla podjętego

tematu badawczego. Analiza uzyskanych przez Doktorantkę wyników dostarcza wartościowych informacji na temat modyfikacji surowców węglanowych pod kątem zwiększenia ich efektywności względem usuwania dwutlenku siarki. Przedstawione w pracy badania mogą stanowić podstawę do dalszego wykorzystania w pracach eksperymentalnych, aplikacyjnych, jak i naukowych. W związku z powyższym pracę oceniam pozytywnie.

Oryginalność i główne walory rozprawy

Autorka przeprowadziła bardzo obszerne analizy badawcze. Zaletą pracy jest jej syntetyczność, zwłaszcza w obszarze części literaturowej tj. 23 strony treści teoretycznej (20% przedstawionej w rozprawie treści). Część eksperymentalną stanowi aż 92 strony pracy, co umożliwia rzetelną ocenę naukowo-badawczą Doktorantki.

Istotą pracy jest nowatorska modyfikacja wytypowanych do badań surowców, jak również wykorzystanie węglanowych surowców odpadowych, co wpływa pozytywnie na środowisko oraz jest zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju i gospodarką cyrkularną.

Ważnym aspektem jest także wykorzystanie do testów prototypowej instalacji do pomiarów sorpcji SO₂ będącej w posiadaniu Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii, WGGiOŚ, AGH.

Uzyskany w trakcie realizacji pracy materiał jest interesujący aczkolwiek odczuwa się pewien niedosyt informacji dotyczących optymalizacji modyfikacji lub bardziej szczegółowych testów w atmosferze spalin rzeczywistych co z pewnością stanowi podstawę do dalszego kontynuowania prac badawczych oraz bieżącego publikowania wyników prac lub popularyzowania ich na konferencjach branżowych.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Na podstawie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej, biorąc pod uwagę przedstawione wcześniej uwagi (w przewadze edytorskie) i spostrzeżenia oceniam przedstawioną przez Panią mgr inż. Magdalenę Sęk rozprawę pt. „Mineralne surowce odpadowe jako potencjalne sorbenty SO₂ w technologiach oczyszczania spalin w sektorze energetycznym” pozytywnie. Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie Nauki o Ziemi i Środowisku, dowodzi także jej umiejętności samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych. Stwierdzam ponadto, że recenzowana praca doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie

zapisami określonymi w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające.

Wobec powyższych faktów wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku

Dr hab. inż. Magdalena Wdowin prof. instytutu



