

Koszalin, 10.05.2012

Prof. dr hab. Kazimierz Szymański
Politechnika Koszalińska
ul. Śniadeckich 2
75-453 Koszalin

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Woźniak
pt. „Symulacja wpływu czynników wietrzeniowych na charakterystykę popiołów
powęglowych na składowiskach czasowych”

I. Wstęp

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Woźniak pt. „Symulacja wpływu czynników wietrzeniowych na charakterystykę popiołów powęglowych na składowiskach czasowych” została zredagowana na 233 stronach. Doktorantka odwołuje się do 146. pozycji literaturowych w tym 73 stanowią anglojęzyczne. Nawiązuje również do aktualnych Rozporządzeń Ministra Środowiska w zakresie gospodarki odpadami oraz polskich norm. Niektóre z tych pozycji, ze względu na istotne dla rozprawy informacje, cytowane są wielokrotnie. W świetle recenzowanego opracowania można je uznać za wystarczająco trafne. Poszczególne rozdziały (8) zostały ułożone chronologicznie. Są one poprzedzone wstępem w którym Doktorantka wyróżnia: genezę pracy, cele i zakres badawczy oraz przyjęte hipotezy badawcze. Zamieszcza również spis tabel, rysunków i fotografii. Pojawiają się one jako załączniki do poszczególnych rozdziałów i stanowią cenny materiał źródłowy.

2. Charakterystyka rozprawy

Popioły powęglowe, zwłaszcza popioły lotne, wykorzystuje się obecnie w wielu sektorach gospodarki, w tym w budownictwie, drogownictwie a szczególnie do produkcji cementów. Jeżeli nie spełniają pewnych kryteriów mogą być stosowane jako sorbenty, sita

molekularne do separacji zanieczyszczeń gazowych a wówczas mogą być przydatne w inżynierii i ochronie środowiska. Popioły te mogą być odbierane bezpośrednio z elektrofiltrów lub ze składowisk czasowych, na których mogą być deponowane czasowo. Czas przetrzymywanie tego odpadu na składowisku, który później staje się cennym surowcem, nie powinien być dłuższy niż 36 miesięcy, co określają aktualne przepisy prawa polskiego. Niestety czas przetrzymywania popiołów na składowiskach powoduje zmiany parametrów jakościowych i ilościowych tego odpadu/surowca już w zdecydowanie krótszym czasie. Odpowiedzialne za te zmiany są czynniki wietrzeniowe. Innym niekorzystnym zjawiskiem, szczególnie na składowiskach nie posiadających uszczelnionego podłoża, będzie wymywanie różnorodnych składników popiołów, wodami opadowymi i jako wtórny proces migracja tych zanieczyszczeń do wód podziemnych. Doktorantka w recenzowanej rozprawie doktorskiej podejmuje trud rozpoznania właściwości popiołów lotnych z elektrocieplowni na czynniki wietrzeniowe, w aspekcie wykorzystania poza sektorem budownictwa.

Celem poznawczym prowadzonych badań było oszacowanie dynamiki przemian fizyczno-chemicznych i strukturalnych popiołów lotnych w czasie, w warunkach oddziaływania czynników wietrzeniowych w tym czynnika mrozowego. Jako cel aplikacyjny swoich badań założyła możliwość oszacowania zmian zachodzących w tym materiale i wykorzystania go do różnych celów w tym w budownictwie (zapraw, podbudowy dróg) i inżynierii środowiska (produkcji sorbentów). Trafnie przy tym sformułowała hipotezy badawcze.

W rozdziale 1. poświęconym przeglądowi literatury rodzimej i światowej szczegółowo omówiła źródła powstawania odpadów paleniskowych i ich bilans z uwzględnieniem właściwych ustaw i rozporządzeń. Powołała się przy tym na przykładowe parametry jakościowe i ilościowe popiołów generowanych w świecie i na Śląsku. Nawiązała przy tym do badań Łącznego (czyni to bardzo często, może nazbyt często, w całej rozprawie). Tym niemniej wydzielając z szeregu zjawisk tylko te istotne, zachodzące w trakcie spalania węgla, przybliżyła te procesy potencjalnemu czytelnikowi. Nie budzi zastrzeżeń część tekstowa tego rozdziału oraz graficzna, z wyjątkiem zeskanowanych wykresów, które w całym tekście nie zawsze są czytelne. W rozdziale tym zamieszcza szereg informacji tabelarycznych oraz graficznych dotyczących składników fazy krystalicznej zawartej w odpadach energetycznych a więc i w popiołach. Wskazuje przy tym, i bardzo słusznie, na potrzebę wykorzystania subtelnych badań metodami rentgenograficznymi oraz innych zaliczanych do grupy unikalnych. Pokrótce omawia je na przykładzie doniesień literaturowych. Dużo uwagi poświęca zagadnieniom wykorzystania popiołów lotnych poza budownictwem (str. 36) co jest

szczególne istotne ze względu na reprezentowaną przez Doktorantkę dyscyplinę naukową. Przykładem bardzo pozytywnym jest pokazanie możliwości budowy podłoża składowiska odpadów czy też jego ścian, wykorzystując popiołobeton jako materiał uszczelniający. Recenzent poleca Doktorantce ciekawą monografię z tego zakresu autorstwa dr hab. inż. Eugeniusza Kody pt. „Stateczność rekultywowanych składowisk odpadów i migracja zanieczyszczeń przy wykorzystaniu metody obserwacyjnej”, Wydawnictwo SGGW z 2011 roku. W recenzowanej rozprawie Doktorantki na uwagę zasługuje również podrozdział pt. „Wytwarzanie zeolitów z popiołów lotnych” z bardzo dobrze skonstruowanym schematem ilustrującym mechanizm hydrotermalnej konwersji popiołu lotnego do zeolitu. Z przytoczonej tu literatury wynika że, zeolity z popiołów wykorzystywane są do oczyszczania gazów, wód i gleby w tym usuwania metali ciężkich oraz substancji promieniotwórczych zawartych w tych glebach.

Dużo uwagi Doktorantka poświęciła w rozdziale 2. zagadnieniom składowania popiołów na składowiskach. Omówiła tu problemy wpływu tych obiektów na zdrowie ludzi, wody podziemne, krajobraz i in. Omówiła też rodzaje składowisk, rodzaje podłoży, sposoby deponowania odpadów na tych składowiskach. Obok ciekawych schematów zamieściła fotografie tych obiektów wraz z krytyczną oceną zjawisk tam zachodzących i problemów środowiskowych, które zawsze towarzyszą tego rodzaju instalacjom. Bardzo precyzyjnie omówiła wszelkiego rodzaju emisje oraz systemy zabezpieczeń miejsc składowania i magazynowania. W nawiązaniu do swojej rozprawy doktorskiej analizowała szczegółowo poszczególne elementy procesu wietrzenia skał i minerałów i wpływ na ten proces działania energii słońca, powietrza, wody i organizmów biologicznych. Część z tych czynników została uwzględniona w badaniach, które prezentuje w rozdziale 3.

W badaniach własnych Doktorantka wykorzystwała popioły lotne z trzech elektrociepłowni: Kielc, Lublina i Rzeszowa. Każda z tych instalacji wyposażona jest w innego typu urządzenia odpylające, jak też zasilana jest innym paliwem. Ma to pewne zalety dające możliwości porównania różnego rodzaju produktu – popiołu. Negatywne, to ograniczone możliwości interpretacyjne wyników badań. Zapewne w Polsce nie istnieją dwa identyczne obiekty. Istotna dla rozprawy część badawcza i tworzenie warsztatu naukowego Doktorantki nie stanowi tu żadnej przeszkody. Doktorantka, zgodnie z właściwą normą w tym zakresie pobrała próbki do badań. Mając do dyspozycji bardzo dobre narzędzia analityczne wykonała badania:

- składu chemicznego i fizycznego metodą AAS, termogravimetrii TG, DTG,

- badania RTG umożliwiające oznaczenie składu mineralnego z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego,
- badania SEM polegające na określeniu morfologii popiołów lotnych oraz składu jakościowego za pomocą mikroskopu skaningowego z mikrosondą rtg,
- badania składu granulometrycznego z wykorzystaniem dyfraktometru laserowego,
- badania powierzchni właściwej na aparacie Blain'a oraz metodą BET i Langumira.

Wykonała również badania – test ługowania wg procedury Łącznego – Stefanowicza dla różnych cykli badawczych (od 1. aż do 20 dób). W otrzymanych eluatach badała: odczyn, konduktywność, chlorki, siarczany, zasadowość, metale ciężkie. Metody badań zostały szczegółowo opisane w pracy. Dodatkowo prowadziła badania powierzchni właściwej oraz gęstości właściwej wg polskich norm lub wewnętrznych procedur analitycznych. Ważnym elementem tych badań była procedura modyfikacji fizycznej (zamrażanie i odmrażanie próbki) oraz modyfikacja chemiczna (tworzenie struktur zeolitycznych poprzez kontakt popiołu z silnymi alkalicznymi – NaOH). Zdolności sorpcyjne otrzymanych produktów Doktorantka prowadziła wobec substancji organicznej – powszechnie stosowanego błękitu metylenowego (metoda spektrofotometryczna). Recenzent nie wnosi żadnych uwag krytycznych do metodyki i procedur badawczych wyżej wymienionych. Przeciwnie, uważa je za właściwe.

Innym elementem badań było określenie zdolności puculanowych badanych popiołów lotnych bez dodatków, mieszanych z wodą i cementem oraz próbach zamrażanych, korzystając z tzw. metody bezpośredniej. Z tak przygotowanych mieszanin formowano belecзки. W dalszym etapie badano ich wytrzymałość na ściskanie. Zmieniające się parametry tych badań były rejestrowane komputerowo do momentu zniszczenia próbki, po czym dokonano stosownych obliczeń. Za nowatorską metodę badania właściwości puculanowych Doktorantka uznała metodę pośrednią, stosując specjalistyczne urządzenie wielofunkcyjne CX-475 firmy Elmetron. Metoda ta polega na pomiarze zdolności wiązania wolnego wapna i spadku przewodności właściwej roztworu, w którym występuje wapń w formie Ca(OH)_2 . Straty te są tym większe im większe są zdolności puculanowe badanych popiołów. Podobnie jak w badaniach przewodnictwa właściwego środowiska wodnego za mechanizm ten w największym stopniu odpowiedzialne są jony metali alkalicznych. Powstający przy tym osad Ca(OH)_2 oznacza przekroczenie iloczynu rozpuszczalności tego związku. Recenzent na tym

etapie analizy pracy zastanawia się czy Doktorantka dokonała porównania metody bezpośredniej i pośredniej i jakie wyniki z tego wnioski mimo, że nieco dalej pisze o wpływie czynników wietrzeniowych na stabilność chemiczną popiołów i wykorzystaniu w tym przypadku wieloczynnikowej analizy wariancji. Rozważane tu czynniki stanowiły zmienne niezależne i miały charakter jakościowy, natomiast zmienne zależne były cechami ilościowymi ciągłymi.

Kolejnym etapem badań Doktorantki, ściśle związanym z Jej rozprawą była symulacja procesów wietrzeniowych a więc szukanie odpowiedzi na pytanie czy każda doba (zbyt szczegółowe, a może co 10 godzin) kontaktu próbki z wilgocią atmosferyczną i składnikami lotnymi zawartymi w powietrzu atmosferycznym może powodować zmiany w strukturze i chemizmie popiołów. Zmiany te zapewne występują co wydaje się jasne bez żadnych badań, ale słusznie Doktorantka zadaje sobie pytanie i chce znać odpowiedź w jakim stopniu i jakie są te zmiany. Symuluje więc i analizuje wpływ takich czynników jak: wilgotność, czas oddziaływania układu popiół (ciało stałe) – woda (rozpuszczalnik), czyli układ dwufazowy i do tego uwzględnia czynnik mrozowy. To rzeczywiście pozwala prognozować skalę tych procesów w warunkach rzeczywistych a więc badany popiół deponowany na składowisku czasowym (ten czas może być dłuższy niż na to pozwalają przepisy prawa i kiedyś po czasie i tak winien być zagospodarowany a zapewne unieszkodliwiony). Sam przebieg eksperymentu w celu zdefiniowania warunków i składu powietrza atmosferycznego w warunkach eksperymentu nie budzi u recenzenta żadnych wątpliwości. Tym samym Doktorantka bez obaw mogła przystąpić do dalszych badań charakterystyki popiołów, w pierwszym etapie pobranych z filtrów wymienionych wcześniej elektrociepłowni. Zestawienie poszczególnych właściwości fizycznych (powierzchnia właściwa, gęstość właściwa, wilgotność) popiołów zestawiała w tabeli 3.1. W początkowym etapie badań wykonała badania rozkładu uziarnienia w popiołach wykorzystując do tego celu dyfraktometr laserowy. Wyniki tych badań zostały zilustrowane na poszczególnych wykresach 3.5 i 3.6. Materiały te obserwowano również pod mikroskopem skaningowym (fot.3.1 – 3.3) otrzymując odpowiedź na temat morfologii ziaren. W kolejności przeprowadzono analizy termogravimetryczne poszczególnych próbek popiołów lotnych z uwzględnieniem:

- krzywej DTA – krzywa termiczna – różnicowa interpretuje reakcje endo i egzotermiczne zachodzące w próbce,
- krzywa TG – krzywa termogravimetryczna – pokazuje zmiany masy próbki w funkcji temperatury,

- krzywa DTG – krzywa termogravimetryczna różnicowa określa początek i koniec każdej reakcji związanej ze zmianą masy.

Wykonane termogramy przez Doktorantkę są wystarczająco dokładnie opisane i zinterpretowane. Zauważymy tam ubytki wody, rozkładu kalcytu, jak również poszczególne piki pochodzące od niespalonego węgla. Wykonała też analizę składu chemicznego popiołów lotnych z poszczególnych elektrowni. Do tego celu korzystała z metody rentgenograficznej. Okazało się, że te różnice w składzie chemicznym popiołów nie są aż tak wielkie jak przypuszczano w przypadku zawartości SiO_2 . Stwierdzono wysoką zawartość fazy amorficznej (od ok. 56 do 75,5%). Wyniki rentgenograficznej analizy ilościowej prób popiołów lotnych pobranych z elektrofiltrów poszczególnych elektrociepłowni zestawiono na rys. 3.10. Recenzent miał kłopoty z odczytaniem opisu poszczególnych pików, jak również ich opisem tekstowym. W rozdziale 3.3.3. Doktorantka wraca do właściwości puculanowych próbek – beleczek po ich rozformowaniu po 28 dniach (fot. 3.4). Jak można zauważyć w tabeli 3.3. aktywność puculanowa każdej z tych prób jest inna, aczkolwiek nie są to zmiany rażące. Ilustruje te zjawiska na rysunku 3.11. i 3.12. Z porównania właściwości sorpcyjnych poszczególnych popiołów wynika, że posiadają one znaczące właściwości sorpcyjne i przodują tu popioły lubelskie (około 90% zaadsorbowanego błękitu metylenowego), tym samym mogą w pewnych warunkach zastępować inne sorbenty.

W rozdziale 4. Doktorantka prezentuje wyniki badań w warunkach symulowanych ekspozycji w tym:

- wpływ czynników wietrzeniowych na charakterystykę popiołów, prowadzone przez dwa lata w wybranych sześciu miesiącach z uwzględnieniem pór roku ze zmiennymi temperaturami (przejściowe ujemne do dodatnich),
- oznaczenie składu mineralnego, metoda rentgenodyfrakcyjna, z zamrażaniem próbek, zamieszcza poszczególne rentgenogramy,
- ocenę morfologiczną popiołów lotnych poddanych czynnikowi mrozowemu, zdjęcia z mikroskopu skaningowego, bardzo wyraźny wpływ mrozu,
- Badania składu granulometrycznego, dyfraktometr laserowy, dla wszystkich rodzajów popiołów, po 20 cyklach (dobach),
- Badania powierzchni właściwej zmiennej w wyniku wietrzenia, zmiennych cyklach,
- Testy z ługowania z analizą poszczególnych parametrów w eluatach,
- Test konduktywności jako alternatywa dla metod tradycyjnych,
- Pomiar zasadowości wyciągów wodnych z popiołów,

- Pomiar zawartości chlorków, siarczanów, metali ciężkich (zbyt małe stężenia aby podjąć dyskusję wyników badań) dominują metale alkaliczne,
- Zdolności puculanowe po 5. i 20 dniach w badaniach bezpośrednich, badania normowe,
- Zdolności puculanowe w badaniach pośrednich wg Paya, wykorzystujące przewodnictwo właściwe eluatów z popiołów, metoda alternatywna,
- Zdolności sorpcyjne z wykorzystaniem sorpcji błękitu metylenowego jako substancji organicznej,
- Popioły niemodyfikowane chemicznie czyli bezpośrednio z elektrofiltrów i modyfikowane chemicznie roztworem NaOH.

Wyniki tych badań zestawiono w tabelach a przykładowe zilustrowano na wykresach. Znaczna część tych tabel znalazła się w obszernych załącznikach.

Doktorantka jeden z rozdziałów (5) poświęciła statystycznej ocenie wyników badań jak już wspomniano wcześniej, wykorzystując wieloczynnikową analizę wariancji. Dla każdego rodzaju badań wyszczególniła zestawy czynników. Metoda ta pozwoliła Doktorantce na badanie hipotezy o równości średnich dla zmiennej zależnej w grupach wyróżnionych na podstawie rozważanych czynników (zmiennych niezależnych). Jeżeli dana hipoteza byłaby odrzucona, wówczas pytamy, które z grup różnią się istotnie. Odpowiedź była możliwa dzięki przeprowadzeniu testów porównań wielokrotnych Tukeya i Duncana. Wykorzystała przy tym pakiet SAS 9.1 PL. Wyniki analizy wariancji potwierdziły istotny wpływ czynnika czasu na zmiany dokonujące się w popiołach przebywających na składowiskach czasowych. Przykładowo wpływ ekspozycji istotny statystycznie był również w badaniach zdolności puculanowych metodą konduktometryczną. W badaniach technologicznych przy pomiarze sorpcji popiołów istotny statystycznie okazał się rodzaj zastosowanej modyfikacji.

Interpretację szeregu zjawisk zachodzących w popiołach poddawanych wietrzeniu poprzez przeprowadzone symulacje w warunkach laboratoryjnych zostały zawarte w rozdziale 6., w którym przeprowadzono dyskusję wyników badań. Recenzent zgadza się w tym przypadku z zamieszczonymi tu informacjami. Tym niemniej prosi o wyjaśnienie niektórych wątpliwości:

- Zakładając, że popiół stracił częściowo lub całkowicie swoje właściwości puculanowe, czy nie może być stosowany w budownictwie jako wypełniacz dowolnego spoiwa ?,

- Niektóre uwagi zamieściłem wcześniej, np. dotyczącej określenia właściwości puculanowych dwiema metodami (metoda bezpośrednia i pośrednia). Czy między nimi istnieje silna korelacja? . Czy metoda konduktometryczna jest tu alternatywą?.
- Proponuję od czasu do czasu miast dwutlenku węgla używać prawidłowej nazwy ditlenek węgla.
- Wcześniej i na stronie 130 Doktorantka pisze „...kalcyt powoduje redukcję wysokiego pH roztworów wodnych..... Proponuję zostawić procesy redukcji dla reakcji redox a idąc za „wrocławską szkołą inżynierii środowiska” używać terminy „obniżenie, a nawet obniżka”.

Za wysoce pozytywne elementy rozprawy uważam:

- Podjęcie niezwykle istotnej problematyki, wskazującej na zmiany właściwości lotnych popiołów w trakcie ich deponowania na składowiskach,
- Aplikacyjny charakter prowadzonych badań i wskazanie nowych możliwości wykorzystania popiołów lotnych powstających ze spalania węgla,
- Wykorzystanie unikalnej aparatury badawczej umożliwiającej realizację założonego celu i zakresu pracy,
- Dokonanie interesującej analizy statystycznej wyników badań,
- Przeprowadzenie prawidłowej dyskusji wyników badań i sformułowanie trafnych wniosków,
- Wykorzystanie najnowszej literatury rodzimej i światowej w zakresie niezbędnym do przygotowania rozprawy doktorskiej

3. PODSUMOWANIE

Nieliczne uwagi recenzenta nie pomniejszają merytorycznej wartości rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Woźniak. Mogą być również pomocne w Jej dalszej pracy naukowej. Praca ta wnosi szereg walorów poznawczych i stanowi znaczący przyczynek aplikacyjny, szczególnie w zakresie oceny popiołów powęglowych, deponowanych na składowiskach czasowych. Przeprowadzone badania symulacji wpływu czynników wietrzeniowych wykazały, że popioły te ulegają negatywnym stałym transformacjom co może ograniczyć ich wykorzystanie jako cennego surowca w budownictwie, drogownictwie a szczególnie do produkcji cementu. Mogą być wówczas wykorzystane jako sita molekularne do separacji zanieczyszczeń lotnych, czy też do produkcji sorbentu stosowanego do usuwania

zanieczyszczeń mineralnych i organicznych ze ścieków lub ośrodka gruntowego. Praca ta analizuje i ocenia szereg złożonych zjawisk zachodzących w trakcie zmiennych warunków środowiskowych (nasłonecznienie, deszcze, zmiany temperatury w zakresie od ujemnych do dodatnich, kontakt ze składnikami lotnymi zawartymi w atmosferze ziemskiej). Stwierdzam, że recenzowana rozprawa jest w pełni opracowaniem naukowym a Doktorantka dobrze przygotowana do samodzielnego prowadzenia badań. Praca ta spełnia wymogi Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 roku w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzenia czynności w przewodach: doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. Nr 15, poz. 128). Wobec powyższego wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Świętokrzyskiej o dopuszczenie tej rozprawy do publicznej obrony.

