

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Piotra Rafała Kowalskiego

pt.

„Charakterystyka geochemiczna i mineralogiczna żużli i popiołów lotnych z termicznego przekształcenia odpadów jako podstawa oceny możliwości ich wykorzystania jako surowców wtórnych.”

Recenzję pracy doktorskiej mgra Piotra Kowalskiego podzieliłam na dwie części: **część formalną**, obejmującą ocenę układu pracy, kolejności rozdziałów i podrozdziałów, poprawności stylistycznej, poprawności prac cytowanych oraz **część merytoryczną**, zawierającą uwagi odnoszące się do treści pracy.

I. Część formalna pracy

Pozytywy pracy

Przedstawiona praca ma charakter monograficzny i liczy 347 stron. Jest bogato ilustrowana i zaopatrzona w tabele z danymi. Spis cytowanych prac obejmuje 275 pozycji, z tego 159 artykułów, 10 monografii, 14 pozycji stanowiących materiały konferencyjne, 6 pozycji określanych jako normy i patenty, 19 stanowiących akty prawne różnej rangi, zaś reszta to raporty, bazy danych, strony internetowe, itp. Tak bogata literatura przedmiotu dowodzi, iż doktorant gruntownie zapoznał się ze stroną teoretyczną zagadnienia, o którym traktuje jego praca. Wszystkie cytowane pozycje literaturowe znajdują swoje odpowiedniki w tekście. Układ pracy jest poprawny, kolejność rozdziałów prawidłowa (acz merytorycznie nastąpiło pomieszczenie treści – patrz uwagi w części II). Na początku pracy znajduje się słowniczek pojęć używanych oraz pisownia jednostek miar i używane skróty. Jest to duży plus pracy, umożliwiający sprawne poruszanie się po tekście. Dużą wartością pracy pana mgra Kowalskiego jest omówienie stanu prawnego gospodarki odpadami w Polsce. Ułatwia to czytelnikowi zrozumienie znaczenia poruszanej problematyki.

Negatywne aspekty pracy

Niestety autor nie ustrzegł się literówek (np. strony 50, 51, 56, 63 i inne) oraz zdań logicznie niespójnych (strona 69 ostatni wiersz, strona 70), zgubionych spójników, nadmiaru przecinków, tnących niemiłosiernie zdania, niewłaściwej składni, błędnych stylistycznie wyrażen (np. str. 70: powinno być „pozostałości po procesie” a nie „pozostałości procesu”, itp.), anglicyzmów. W nazwisku

cytowanej dr hab. Danuty Smółki-Danielowskiej znajduje się błąd. Mam wątpliwość, czy przywołani autorzy/autorki: Chandler, Astru, Varaprasad, Chimenos, Eusden, – to panie ? bo sądząc z formy cytowania są kobietami. Należy unikać przyjętej w mediach społecznościowych formuły przywołań: to co wolno na FB niekoniecznie jest właściwe w pracy naukowej. Wyrażenie „typ morfologii” jest niepoprawne z punktu widzenia stylistyki języka polskiego – powinno być „typ morfologiczny” (przydawka w formie przymiotnika po podmiocie). Podobnie: zamiast „stopień spojenia” proponowałabym „spoistość”.

Na stronie 91 zamiast opisu dyfraktogramu przydałaby się legenda z oznaczeniem kolorów krzywych. Zresztą w wersji „papierowej” i tak niewiele widać.

W tekście na stronach 130-131 znajduje się odniesienie do figury 5.4.12 A-D; niestety na figurze nie dopatrzyłam się niczego co by pasowała do tekstu. Cytowana tabela 5.5.4. także nie zawiera danych, o których mowa w akapicie na stronie 133. Skoro autor zamieścił wyjaśnienie skrótów literowych, ponawiania ich objaśnień za każdym razem przy opisach figur wydłuża niepotrzebnie pracę. Niepotrzebne powtórzenie opisu metodyki w rozdziale 5.11. także wydłuża pracę.

W przypadku analiz chemicznych zawartości pierwiastków w licznych tabelach kolejność tych pierwiastków jest alfabetyczna lub dowolna, co utrudnia czytelnikowi analizę danych, wprowadzając chaos. W tabelach sumy podane przez autora nie zawsze się zgadzają: np. strona 159 tabela 5.7.7. suma w kol. 1 to 69.03 a nie 82.27, i tym podobne. Wartości poniżej limitu detekcji nie traktuje się jako zero, a wpisuje realnie: poniżej limitu detekcji. Podawanie analiz chemicznych z EDS na figurach tylko zaciemnia obraz, tym bardziej, że są to dane przybliżone. Na figurze 5.8.5. szerokość analizowanej fazy o morfologii wstążkowej jest poniżej wielkości tzw. spotu analitycznego (sądząc ze skali na obrazku), stąd analiza raczej nie ma sensu, gdyż niektóre pierwiastki mogą być przełapane z tła (np. K, Al). Podobnie na figurach 5.8.16. A & D, 5.8.19 A-C i 5.8.20. C. Radziłabym skalę na figurach będących zdjęciami skanningowymi podkreślić grubszą linią, a cyfry także powiększyć – obecnie trzeba się bardzo wpatrywać, żeby tę skalę doprecyzować i odnieść do wielkości spotu analitycznego. Na stronie 191 w ostatnim akapicie znajduje się przywołanie dwu tabel – można domniemywać, że chodzi o tabele z następnej strony, ale czytelnik nie do końca może być tego pewien.

Na stronie 195 znajdują się informacje o przekroczeniu norm dla Mo i Sb ale w przywołanej tabeli 5.9.5. brak danych dla Sb. Sb jest w tabelach 5.9.4. i 5.9.6. ale podane wartości nie przekraczają przywołanej normy. Być może problem tkwi w użytej metodyce pomiaru pierwiastka (limit detekcji dla Sb to 20 ppm – bardzo dużo !).

Autor nie może się zdecydować, czy używać formy „minerały” czy też nie. Moim zdaniem właściwsza byłaby forma „fazy”. W końcu są to w większości składniki pochodzenia antropogenicznego.

II. Część merytoryczna

Pozytywy pracy

Prezentowana praca porusza niezwykle ważny obecnie temat spalania odpadów komunalnych i niebezpiecznych i możliwości potencjalnego zagospodarowania powstałych w tym procesie pozostałości oraz ich reakcji z wodą i powietrzem w czasie składowania. Metodyka przyjęta w pracy została opisana bardzo szczegółowo i w mojej opinii jest trafnie dobrana i zrealizowana. Ilość użytych metod analitycznych jest imponująca i choćby z tego względu klasyczna forma pracy doktorskiej (monografia) wydaje się być najwłaściwszą. Na uwagę zasługuje zastosowanie metody wykorzystującej impulsy wysokiego napięcia do dezintegracji próbek.

Praca doktorska mgr Piotra Kowalskiego zawiera ogromny materiał analityczny. Całość pracy jest bardzo bogato i rzetelnie ilustrowana. Świadczy to o dojrzałości autora, jego rzetelności i dużej wiedzy na temat metod analitycznych. Są to przymioty niezwykle cenne u naukowca. W mojej ocenie, bardzo ważnym pozytywnym aspektem pracy są dane na temat reakcji żużli i popiołów lotnych z wodą opadową. Biorąc pod uwagę fakt, iż materiały te są najczęściej składowane na hałdach, a charakterystyka strumienia odpadów komunalnych i niebezpiecznych jest raczej nieprzewidywalne, dane te mogą a nawet powinny zostać pogłębione i opublikowane, zwłaszcza w kontekście ostatnich wydarzeń z terenu Polski. Bardzo cennym wkładem autora jest także przetestowanie linii separacyjnej odpadów, acz trzeba by się zastanowić, najlepiej we współpracy z jakąś firmą, nad możliwościami wdrożenia najbardziej efektywnej linii separacyjnej. Naukowe dywagacje trzeba zwykle sprawdzać w praktyce. Za bardzo cenne uważam stwierdzenie toksycznego charakteru pozostałości po procesie oczyszczania spalin, tym bardziej, że nie bardzo wiadomo, co spalarnie z tym robią i komu przekazują.

Mankamenty pracy

Streszczenie jest bardzo ogólne, nic z niego nie wynika, brak konkretów z pracy. Czytelnik na jego podstawie niewiele się może dowiedzieć.

Hipoteza badawcza 1 – nie wnosi nic nowego, można ją usunąć bez straty dla pracy. Podobnie Hipoteza badawcza 2 – tym bardziej, że autor pisał już artykuły na ten temat i dokumentował metodykę.

W pracy bardzo brakuje mi opisu procesu/procesów spalania dla opisanych odpadów. Cenne są tu szczególnie informacje o charakterze dodatków użytych jako topniki/sorbenty. W przypadku składników gazowych pojawia się informacja o dodatku Ca(OH)_2 (choć dodaje się zwykle mielony wapień lub wapno palone z tzw. recyklingu). Szczegóły na temat tego co jest w palenisku umożliwiłyby lepsze zrozumienia tego jak przebiega proces spalania, skąd się bierze kwarc, skałek potasowy, allanit, itp., jak tworzy się akermanit itp. – bo przecież nie z odpadów. Niektóre fazy stanowią dodatek żuźlotwórczy. Ale o tym trzeba napisać. Część kwarcu pokazanego na licznych figurach (np. 5.1.9 i 5.1.10) nie wygląda jak składnik przejęty z odpadów – kwarc „po przejściach” termicznych ma bardzo charakterystyczne spękania „udekorowane” stopem lub fazami krystalicznymi. Podobnie apatyt i albit, tu traktowany jako faza krystalizująca po stopieniu. Chyba, że spalanie

odbywało się w temperaturze o wiele niższej, niż podana. Na figurze 5.1.12 kwarc wygląda jak wypełnienie szczelin, co w odpowiednio wysokiej temperaturze jest możliwe – służyć materiałem porównawczym z odpadów energetycznych i żużli metalurgicznych z frakcjonacją aż do asocjacji Qtz+Kfs. Podobnie – figury 5.2.6. a i 5.2.8. b.

Zwracam też uwagę autora na fakt, iż metody oznaczeń ilościowych metodą XRD są de facto półilościowe. Bez względu na użyte oprogramowanie, metoda Rietfelda nie daje aż tak dokładnych wyników, aby wnioskować o zmianie zawartości składników poniżej 3%. Natomiast autor pisze o zmianie zawartości o ok. 0.8%. To jest w granicach błędu obliczeń (nie oznaczeń). Pojawienie się skalenia potasowego w odpadach po procesie oczyszczania spalin wygląda na błąd oznaczenia składnika w XRD – takie rzeczy należy potwierdzać chociaż skanningiem – Kfs powinien przereagować ze związkami Ca. Trudno mi wskazać skąd pochodzą piki od rzekomego „Kfs”, gdyż figura jest praktycznie nieczytelna.

Strona 233 – oddzielenie krzemianów i szkliwa krzemianowego jest mało prawdopodobne z użyciem metody impulsów wysokiego napięcia. Metoda opiera się na różnicy przewodności, więc naturalną kolejną rzeczą tylko ziarna i pozostałości metaliczne oddzielią się od reszty, ale reszta glinokrzemianowa może pozostać scalona.

Co do toksyczności Zn można dyskutować – zależy w jakich połączeniach ten pierwiastek się znajdzie. Ja biorę Zn organiczny na zwiększenie odporności. Podane stężenia (tabela 5.9.12.) nie wskazują na toksyczność tego pierwiastka.

Stwierdzenie ze strony 206: „zwiększenie objętości wody w relacji do próbki ..” to zwykły efekt rozcieńczenia, a więc automatycznie spadnie pH i stężenia szkodliwych pierwiastków. Dość trywialne, do usunięcia. Podrozdział 5.12. można by w zasadzie sobie darować, skoro autor nie miał wpływu na przebieg i ew. modyfikacje eksperymentu. Tym samym eksperyment jest cudzą własnością i dość wątpliwe jest włączenie go do pracy doktorskiej o charakterze monografii.

Mankamentem pracy, który niestety utrudnia jej czytanie jest pomieszczenie wyników i dyskusji. W rozdziale 5 (Wyniki badań) można znaleźć wiele zdań o charakterze dyskusji, jak i w rozdziale 6 (Omówienie i dyskusja wyników) znajdują się wyniki (tabele 6.5.1. i 6.5.2., tekst na stronach 286-287, itp.).

Podrozdział na stronach 264-267 „Wpływ zjawisk zachodzących w komorze spalania”: likwidus zależy od T, P i składu chemicznego całości wsadu – dlatego bardzo brak informacji (powinny być na wstępie) o tym co jest dodatkiem do wsadu. Dziwi mnie zdanie ze strony 266: „Jeżeli w warunkach komory spalania dalsze zwiększanie temperatury nie zmieni już składu stopu”. 1) zasady termodynamiki obowiązują, 2) należałoby szczegółowo przedstawić proces, w tym reakcje zachodzące w piecu, a o tym nic nam nie wiadomo. Czyli autor napisał akapit zdecydowanie na wyrost w stosunku do prezentowanego materiału. Tę część usunęłabym z pracy, autor nie prezentuje niczego na poparcie swoich tez. Zresztą cały rozdział 6 (Dyskusja) zawiera zbyt wiele słów w relacji do treści, można by go skrócić bez szkody dla pracy. Część informacji – np. opis oczyszczania spalin ze strony 273 –

powinna się znaleźć we wstępie. To nie jest dyskusja, to może być materiał do późniejszej dyskusji. Wiele też jest tzw. trywializmów, jak np. stwierdzenie, że popiół lotny jest drobniejszy od żużla (str. 273), czy też fakt, że pierwiastki metaliczne koncentrują się w żużlach w stosunku do popiołu lotnego jest dość oczywisty (grawitacja).

Strona 277 – procesów wrzenia to tu się zdecydowanie nie obserwuje, tym bardziej, że Mg i Zn są związane w fazach krystalicznych lub w szklawie – po to są dodatki żużlotwórcze, aby nie było wrzenia (por. drugi akapit ze strony 279). Obecność inkluzji metalicznych (lub związków międzymetalicznych, co dokumentują figury) to raczej wynik spadku lotności tlenu niż ponadnormatywnego wzrostu temperatury.

Nie bardzo rozumiem czemu separacja magnetyczna nie działała. Myśmy (z kol. drem Warchulskim) separowali magnezem neodymowym – bardzo efektywna metoda, nie wymaga dużego rozdrobnienia. Problem do przedyskutowania i sprawdzenia w przyszłości.

Strona 291, pierwszy akapit – treść bez związku z poprzednimi zdaniami. Co to znaczy „podwyższona temperatura” ? Może coś konkretnie ?

Strona 295 – katalizatory nie są przedmiotem spalania.

Strona 299 – nie można całego węgla organicznego utożsamiać ze składnikami toksycznymi. Do wsadu dodaje się papier (był niespalony), odpady drewniane np. drewno budowlane, podkłady kolejowe, itp.). Część osób do tzw. „komunalki zmieszanej” wrzuca kawałki drewna (np. po remoncie) – nie każdy ma w domu kominek zeroemisyjny, żeby to spalić. Wchodzi w to czasem tzw. biomasa. Ten fragment dyskusji uważam za bezpodstawny, niepoparty faktami. Trzeba by zrobić dokładne analizy biomarkerów.

Wnioski są oderwanymi akapitami, z częstymi powtórzeniami treści. Bez szkody dla meritum można by tę część skrócić o połowę.

Te zastrzeżenia nie zmieniają mojej **pozytywnej** opinii na temat przedstawionej pracy.

III. Uwagi do wyjaśnienia w trakcie dyskusji na obronie:

1. Interesujące jest, dlaczego w materiale żużla zachowały się resztki papieru, tektury i drewna, a zwłaszcza tworzywa sztuczne. Wskazywałoby to na bardzo nieefektywne spalanie. Podobnie pojawienie się związków metalicznych i fosforków Fe i Si świadczy o bardzo niskiej lotności tlenu, co także jest wynikiem nieefektywnego spalania w paleniskach typu rusztowego. Podobne efekty napotkałam w materiale z awarii kotła fluidalnego z jednej z elektrowni (materiały niepublikowane, tylko dla zleceniodawcy). W opisywanych przez autora przypadkach liczne wydzielania metaliczne/fosforkowe i tzw. niedopały to może być wynik złej pracy kotła – do dyskusji.
2. Czy w materiale badawczym widać gdzieś rozpad larnitu ? (odniesienie do strony 217).
3. Czemu żużel z pieca obrotowego zawierał więcej materiału żużlowego ? Może więcej dodatków żużlotwórczych ? Może system spalania powoduje większe natlenienie i lepsze spalanie ?
4. Zdanie z końca strony 275/276 – nie rozumiem treści.

IV. Zakończenie

Recenzowana praca mgra Piotra Rafała Kowalskiego pt. *„Charakterystyka geochemiczna i mineralogiczna żużli i popiołów lotnych z termicznego przekształcenia odpadów jako podstawa oceny możliwości ich wykorzystania jako surowców wtórnych”* reprezentuje wysoki poziom naukowy i tym samym spełnia kryteria określone w artykule 13, ust. 1 z dnia 14. marca 2003 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

/Aleksandra Gawęda/

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'A' followed by a cursive 'G' and 'W'.