

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Krzaka nt. „Analiza właściwości fizykochemicznych i użytkowych produktów pirolizy odpadów gumowych pod kątem ich wykorzystania w technologiach przemysłowych”

Obserwowany wzrost ilości odpadów gumowych związany jest bezpośrednio z eksploatacją pojazdów samochodowych, których liczba stale się zwiększa. Największym producentem samochodów osobowych są Chiny. W samym 2017 roku tamtejsza produkcja samochodów osobowych stanowiła już około jednej trzeciej produkcji światowej (wynoszącej ponad 80 mln). Było to nieco więcej niż łącznie w trzech dalszych krajach (w Japonii, USA i Niemczech). W Polsce w 2017 r. wyprodukowanych zostało 514,7 tysięcy samochodów osobowych. Powyższe liczby pokazują skalę problemu odpadów gumowych głównie w postaci zużytych opon. Są one produkowane z wielu komponentów i materiałów. Głównym surowcem do produkcji opon są kauczuki naturalne i syntetyczne. Dalsze istotne stosowane składniki to sadza, stal, antyoksydanty oraz dodatki chemiczne takie jak środki antydegradacyjne, środki ułatwiające wulkanizację, plastyfikatory, przyspieszacze itp. Opony oraz inne produkty gumowe stanowią ok. 5% masy samochodu. Konstrukcja współcześnie produkowanych opon samochodowych jest złożona, składają się z bieżnika, opasania, osnowy, boków i stopki. Poszczególne elementy opony produkowane są z odpowiednio dobranych materiałów.

W związku ze wzrostem produkcji nowych samochodów, rośnie także ilość wyrobów z gumy. Zużyte opony są odpadem niezwykle trwałym, który nie ulega naturalnemu rozkładowi i wykazuje odporność na działanie wody, różnego rodzaju chemikaliów oraz ekstremalnych temperatur. Zużyta opona samochodowa zawiera, oprócz gumy, kord tekstylny i stalowy, co znacznie utrudnia jej recykling. Odpad w postaci całych zużytych opon musi zostać poddany jednej z form recyklingu, ponieważ składowanie całych opon jest niebezpieczne i grozi powstaniem trudnych do ugaszenia pożarów. Dyrektywy unijne i ustawy krajowe wymuszają określony poziom odzysku i recyklingu opon, z którego w kraju wywiązujemy się, stosując na

dużą skalę recykling energetyczny polegający na spalaniu opon jako paliwa alternatywnego w piecach cementowni oraz na mniejszą skalę wysokoenergetyczny recykling materiałowy. Obie formy recyklingu stanowią dodatkowe obciążenie dla środowiska związane z zanieczyszczeniem (spalanie) lub koniecznością zużycia dużych ilości energii. Recykling energetyczny opon, oprócz spalania mającego na celu bezpośrednio odzyskanie energii, może przybierać formę wysokoenergetycznych procesów ogrzewania całych opon lub ich części bez dostępu tlenu (piroliza), termicznej destrukcji gumy rozpuszczanej w rozpuszczalnikach organicznych (destrukcja) lub dewulkanizacji gumy przez dostarczenie energii termicznej i mechanicznej. Podejmowane są różne próby zagospodarowania zużytych opon, jednak ze względu na złożoną budowę opony są to procesy trudne technicznie oraz niejednokrotnie wiąże się to z dużym nakładem energetycznym.

Bogata literatura dotycząca tej tematyki wskazuje na pozostające nadal do wyjaśnienia zagadnienia w jej obrębie.

Recenzowana praca mieści się w tym nurcie. Jej celem było opracowanie metod wykorzystania produktów niskotemperaturowej pirolizy odpadów gumowych (głównie zużytych opon samochodowych) zwłaszcza karbonizatu, a także oleju pirolitycznego oraz określenie ich najkorzystniejszych zastosowań.

Ogólnie można stwierdzić, że podjęte w recenzowanej pracy zagadnienia odznaczają się oryginalnością na tle opublikowanych dotąd w literaturze dokonań. Rozprawa obejmuje 154 strony. Mgr inż. Mateusz Krzak podzielił ją na poprzedzone *Wstępem* cztery główne części: *Część literaturową*, *Tezę - cel badań - pytanie badawcze*, *Część eksperymentalną* i *Bibliografię*. Pracę uzupełnia na początku *Streszczenie*, a kończy *Wykaz publikacji Doktoranta*. Rozpoczynający rozprawę *Wstęp* jest bardzo krótki (1 strona), natomiast umieszczone na początku *Części literaturowej* jako jej pierwszy rozdział *Wprowadzenie* dość obszerne (6 stron) i zawiera około dwudziestu pozycji cytowanej literatury, trzy rysunki i tabelę.

Liczącą 34 strony *Część literaturową* mgr inż. Mateusz Krzak podzielił dalej na dwa główne rozdziały i zakończył podsumowaniem. Pierwszy z nich (rozd. 2) poświęcony jest regulacjom prawnym w zakresie gospodarki zużytymi oponami.

W drugim znacznie obszerniejszym (rozd. 3) omówione są metody zagospodarowania zużytych opon. Składa się on z trzech podrozdziałów: Bieżnikowanie, Recykling materiałowy i Odzysk energetyczny. Ostatni rozdział *Podsumowanie* (rozd. 4)

poświęcony jest praktycznym aspektom wykorzystania zużytych opon. Z analizy literatury dotyczącej zagospodarowania odpadów gumowych, głównie zużytych opon, wynika, że preferowanymi metodami są: ponowne ich wykorzystanie m.in. poprzez bieżnikowanie (w Polsce w dość małym zakresie) oraz w charakterze paliwa alternatywnego (odzysk energetyczny, głównie w przemyśle cementowym). W ostatnich latach na rynku polskim pojawiają się instalacje prowadzące pirolizę odpadów gumowych, np. w 2015 r. w Bukownie została uruchomiona pierwsza instalacja pirolizy pracująca w trybie ciągłym. Omawiane w *Części literaturowej* zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w tej części pracy literatura pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat zawarty w tytule rozprawy. Dalsza część pracy to *Teza - Cel badań - Pytania badawcze*. Autor na podstawie analizy literatury i jej podsumowania sformułował tezę pracy wskazując na znaczenie poznania i przeanalizowania fizykochemicznych i użytkowych właściwości produktów pirolizy zużytych opon samochodowych (pochodzących z instalacji przemysłowych, pracujących w trybie ciągłym) dla określenia obszaru ich korzystnego technologicznie zastosowania. Teza ta stanowiła podstawę celu podjętych w opiniowanej pracy badań. Jego realizacja wymagała znalezienia odpowiedzi na postawione przez Autora pytania badawcze: cztery dotyczące zastosowań karbonizatu i trzy oleju pirolitycznego.

Dalej następuje *Część eksperymentalna* pracy. Najpierw w dość krótkim (14 str.) rozdziale 1. *Materiały i metody badawcze* Autor uzasadnia dlaczego wybrał jako obiekt badań karbonizaty i oleje pirolityczne. Dalej następuje opis analizy technicznej i elementarnej karbonizatu oraz badań wyrobów z jego udziałem (napęcznionych nim rur polietylenowych). Następnie przedstawione są metody badania właściwości oleju pirolitycznego (łącznie 11 metod badawczych). Dalszy najobszerniejszy (liczący 46 stron) rozdział 2. *Sposoby zagospodarowania karbonizatu* przedstawia sześć najistotniejszych zdaniem Autora sposobów wykorzystania karbonizatu pozyskanego z przemysłowej instalacji niskotemperaturowej pirolizy odpadów gumowych (głównie zużytych opon). Pierwsze dwa podrozdziały traktują o zastosowaniu karbonizatu do adsorpcji SO₂ (wyjściowego, jak i aktywowanego CO₂) oraz barwników (reprezentowanych przez błękit metylenowy), na karbonizacie wyjściowym, jak i pozbawionym substancji mineralnej) z roztworów wodnych.

Dalej następują cztery zupełnie różne kierunki wykorzystania karbonizatu, w pierwszym jako koncentratu barwiącego do rur polietylenowych, kolejny to odzysk związków cynku i siarki. Ostatnie dwa sposoby zastosowania karbonizatu to wykorzystanie go jako paliwa bezdymnego oraz jako suspensyjnego paliwa ciekłego. Kolejny 3. rozdział obejmuje sposoby zagospodarowania oleju pirolitycznego. Zawarte w nim podrozdziały poświęcone są kolejno: właściwościom fizykochemicznym oleju pirolitycznego i potencjałowi jego wykorzystania oraz jego komponowaniu z olejem opałowym ciężkim. Oceniając część eksperymentalną pracy można stwierdzić, że przeprowadzone badania karbonizatów i olejów wymagały zrealizowania dobrze zaplanowanego i bardzo obszernego programu badawczego. Zastosowana została szeroka gama metod/technik badawczych (prawie trzydzieści różnych wyznaczonych parametrów/właściwości). Wyniki zostały zaprezentowane na 26 rysunkach i w 19 tabelach. Układ tej części pracy jest klarowny, w poszczególnych rozdziałach i podrozdziałach kolejno omawiane są odpowiednie zagadnienia.

Ostatni 4. rozdział *Podsumowanie i wnioski końcowe* jest dość obszerny i ma w zasadzie charakter rozszerzonego streszczenia (obszernego omówienia wyników). Brakuje w nim na końcu kilku wypunktowanych wniosków. Rozdział ten lepiej było wyodrębnić z Części eksperymentalnej, jako że podsumowuje on całą rozprawę. Ogólnie można stwierdzić, że wszystkie główne cele pracy zostały osiągnięte.

Podjęte w pracy próby recyklingu materiałowego produktów niskotemperaturowej pirolizy zużytych opon samochodowych (zgodnie z tezą, celem pracy i pytaniami badawczymi) – ocena wykorzystania

karbonizatu jako: adsorbentu do usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej (SO_2), a także ciekłej (błękitu metylenowego), napelnacza tworzyw sztucznych (polietylenu), źródła do pozyskiwania cynku i siarki, składnika paliw (formowanych i suspensyjnych);

natomiast oleju pirolitycznego jako: surowca do produkcji rozpuszczalników, surowca do procesu hydrorafinacji, komponentu oleju opałowego ciężkiego

– zakończyły się ogólnie pozytywnym efektem, a o tym, które z zastosowań jest najkorzystniejsze decydowały właściwości fizykochemiczne produktów pirolizy odpadów gumowych.

Ostatnia część rozprawy *V. Bibliografia* zawiera 166 pozycji cytowanej literatury, z czego prawie połowa pochodzi z ostatnich 10 lat.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag. Czy karbonizat OP z tabeli 4 jest tym samym materiałem co KWG z tabeli 6? Dlaczego w pracy nie zamieszczono rysunków z izotermami adsorpcji-desorpcji azotu? W tabeli 4 wartości powierzchni właściwej podane są ze zbyt dużą dokładnością, można je zaokrąglić do całych m^2/g jak w tabeli 6. Poza tym w obu tabelach zestawione są inne parametry struktury porowatej poza S_{BET} i inaczej obliczone. Obrazy SEM na rys. 14-17 przedstawiają węgiel aktywny OP2 powtarzając dwukrotnie dwa powiększenia ($\times 100$ i $\times 2000$). Czy nie ma tu pomyłki i jedna z par obrazów nie przedstawia innego preparatu (np. OP1). W następnym podrozdziale do opisu izoterm adsorpcji błękitu metylenowego zastosowano równanie Langmuira. W zasadzie dobrze opisuje dane doświadczalne, ale na rys. 22 $R^2=0,9367$. Może warto było dla porównania zastosować inny model np. Freundlicha. Na str. 69 nie podano czasu wytrąsania (czasu niezbędnego do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej), ani temperatury (20 czy 25°C). Nasuwa się jeszcze jedno pytanie dotyczące wyjściowej próbki karbonizatu użytego do badań: właściwości zestawione w tabelach 5, 8 i 11 są częściowo podobne, a częściowo wykazują pewne różnice. Czy to jest ta sama próba? Nieco podobna sytuacja występuje dla oleju pirolitycznego (dane z tabel 13 i 17).

Cytując w tekście pozycje literaturowe należy podawać tylko nazwiska autorów, a nie inicjał imienia przed nazwiskiem jak na str. 10 [J. Mysłowski, 2012]. W cytowanych w tekście pozycjach literaturowych w niektórych przypadkach brakuje przecinka oddzielającego nazwisko autora od roku, np. [Wojciechowski 2012a], a w innym miejscu jest [Wojciechowski, 2012a]. W zestawionych w *Bibliografii* artykułach w trzynastu przypadkach Autor wpisał przecinek oddzielając tytuł czasopisma od roku wbrew przyjętej przez siebie konwencji. W niektórych miejscach tekstu wielkości i jednostki zapisane są w różny sposób np. stężenie równowagowe na rys. 20 jako C_e , mg/l , a na następnej stronie jako C_r , mg/dm^3 . Podobnie w wielu innych miejscach. W tekście niekonsekwentnie w części przypadków jest pisane ...w Tabeli..., ...na Rysunku..., a w innych miejscach ...w tabeli..., ...na rysunku... z małej litery.

Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości opiniowanej pracy.

Podsumowując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska całkowicie spełnia warunki określone w Ustawie 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 z późniejszymi zmianami). Autor jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły

cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie recyklingu materiałowego odpadów gumowych. Na podkreślenie zasługuje dobre zaplanowanie i zrealizowanie bardzo obszernego programu badawczego. Badania i ich wyniki przedstawione w ocenianej rozprawie były w większości prezentowane na konferencjach naukowych, a także zostały opublikowane w postaci siedmiu artykułów i dwóch zgłoszeń patentowych. Zwracam się więc do Rady Wydziału Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr inż. Mateusza Krzaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski