



Prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz

Wrocław, 1.04.2019

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Krzaka

pt. „Analiza właściwości fizykochemicznych i użytkowych produktów pirolizy odpadów gumowych pod kątem ich wykorzystania w technologiach przemysłowych”

Praca przedłożona do recenzji została wykonana na Wydziale Energetyki i Paliw pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janiny Milewskiej-Dudy. Promotorem pomocniczym był dr inż. Grzegorz Jodłowski. Tematyka pracy związana jest z zagospodarowaniem odpadów gumowych, których głównym źródłem są zużyte opony samochodowe i motocyklowe. Z każdym rokiem rosną światowe zapasy zużytych opon, przekraczając już 30 mln ton, a z uwagi na rosnącą liczbę produkowanych nowych samochodów, zapasy wyrobów gumowych będą się powiększać. Stąd niezwykle pilnym i ważnym zadaniem jest opracowanie efektywnego sposobu zagospodarowania lub utylizacji zużytych opon samochodowych. Regulacje prawne w zakresie gospodarki zużytymi oponami są ujęte w postaci kolejnych Dyrektyw Unii Europejskiej w sprawie składowania odpadów, w tym odpadów gumowych, recyklingu i spalania odpadów.

W recenzowanej pracy doktorskiej proponuje się jako sposób zagospodarowania zużytych opon gumowych poddanie ich procesowi pirolizy i racjonalne wykorzystanie produktów uzyskanych w tym procesie. Ten kierunek wpisuje się w regulacje ujęte w artykule 6 Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady z 2008 r. o utracie statusu odpadu. Praktyczne zastosowanie produktów pirolizy jako materiału lub surowca w warunkach przyjaznych dla środowiska i bezpiecznych dla zdrowia ludzkiego może pozwolić na traktowanie procesu pirolizy jako recyklingu materiałowego.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie metod wykorzystania stałych i ciekłych produktów pirolizy odpadów gumowych. Przedmiotem badań był karbonizat i olej pirolityczny otrzymany w procesie pirolizy zużytych opon w instalacji przemysłowej. Przed podjęciem pracy eksperymentalnej Doktorant wyróżnił potencjalne obszary zastosowania tych produktów, a ich zasadność zweryfikował na podstawie przeprowadzonych badań.

Praca doktorska jest zredagowana w sposób klasyczny. Składa się z pięciu rozdziałów, to jest Wstępu, Części literaturowej, Celu badań, Części eksperymentalnej i Podsumowania z wnioskami końcowymi. Liczy 150 stron wraz z wykazem cytowanej literatury (17 stron, około 150 pozycji literaturowych). Zawiera ponadto streszczenie pracy w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego. Część literaturowa obejmująca 38 stron jest podzielona na trzy rozdziały zakończone podsumowaniem. W pierwszym z nich Doktorant przedstawił problem utylizacji wycofanych z eksploatacji odpadów gumowych związanych głównie z dynamicznie rozwijającym się przemysłem motoryzacyjnym. Konsekwencją tego są mln ton zużytych opon, których zagospodarowanie jest trudnym zadaniem. Tym bardziej, że od roku 2003 w krajach Unii Europejskiej ich składowanie na wysypiskach jest zabronione. Restrykcyjna polityka UE wymusza na producentach pojazdów mechanicznych co najmniej częściowy odzysk i recykling odpadów gumowych.

W drugim rozdziale Części literaturowej Doktorant omówił regulacje prawne w zakresie gospodarki zużytymi oponami w świetle Dyrektyw Unijnych. Następnie przedstawił koncepcję Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, która polega na racjonalnym i efektywnym wykorzystaniu zasobów i minimalizowaniu negatywnego wpływu wytwarzanych produktów na środowisko. Trzeci rozdział opracowania literaturowego dotyczy zagadnienia metod zagospodarowania odpadów gumowych, w tym bieżnikowania, recyklingu materiałowego i odzysku energetycznego. Doktorant najwięcej uwagi poświęcił pirolizie zużytych opon samochodowych, co jest związane z tematem rozprawy doktorskiej. Omówił charakterystyczne zakresy temperatur rozkładu kauczuków stosowanych w produkcji opon, skład produktów pirolizy opon i podkreślił istotny wpływ typu reaktora na ilość i jakość uzyskiwanych produktów. Kontynuując omawianie procesu pirolizy, przedstawił różne rozwiązania konstrukcyjne reaktorów do pirolizy, zwracając szczególną uwagę na system podawania materiału do przestrzeni reakcyjnej. W Podsumowaniu kończącym Część literaturową podkreślił zasadność podjęcia badań nad wykorzystaniem produktów otrzymanych w procesie pirolizy zużytych opon.

Część eksperymentalną pracy doktorskiej stanowią trzy rozdziały obejmujące 85 stron tekstu, w których Doktorant zamieścił 22 tabele i 27 rysunków. Rozpoczął od omówienia materiałów i metod badawczych stosowanych do charakteryzacji stałego produktu (karbonizat) i ciekłego produktu pirolizy (olej pirolityczny). Karbonizat i olej pirolityczny zostały pozyskane do badań z instalacji pracującej w systemie ciągłym, przetwarzającej 500 kg surowca na godzinę. Proces pirolizy był prowadzony w temperaturach 400-500°C, czas przebywania surowca w reaktorze przepływowym wynosił około 20 min, a surowcem była mieszanina opon samochodowych, motocyklowych i innych odpadów gumowych. W ramach podstawowej charakterystyki karbonizatów wykonano analizę techniczną i elementarną, a dla oleju pirolitycznego określono skład pierwiastkowy, gęstość,

lepkość, temperaturę zapłonu, temperaturę płynięcia, zawartość zanieczyszczeń stałych, zawartość wody, pozostałość po spaleniu oraz ciepło spalania i wartość opałową. Wszystkie oznaczenia przeprowadzono zgodnie z normami ISO.

Kolejne dwa rozdziały przedstawiają wyniki badań nad potencjalnymi możliwościami zagospodarowania karbonizatu i oleju pirolitycznego. Doktorant w swojej pracy rozważał kilka kierunków aplikacji stałych produktów pirolizy:

- a) Jako adsorbent do procesów adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej
- b) Jako koncentrat barwiący wyroby z tworzyw sztucznych
- c) Jako paliwo bezdymne i paliwo zawieszinowe
- d) Jako źródło cynku i siarki.

W przypadku oleju pirolitycznego podjął się oceny możliwości jego wykorzystania do produkcji rozpuszczalników i jako oleju opałowego. Analizie poddano próby poprawy użytkowych właściwości oleju popirolitycznego metodą hydorafinacji.

Przed oceną właściwości sorpcyjnych, karbonizat był aktywowany ditlenkiem węgla w celu rozwinięcia struktury porowatej. Powierzchnia właściwa wzrosła w niewielkim stopniu, z 71 do 129 m²/g, a w strukturze produktów dominowały mezopory. Autor wysoką pojemność sorpcyjną badanych adsorbentów względem SO₂, pomimo ich niskiej powierzchni właściwej, przypisał obecności tlenku cynku, który wiązał cząsteczki SO₂.

Inne dwa karbonizaty, nie poddane procesowi aktywacji, charakteryzujące się bardzo niskim stopniem rozwinięcia struktury, były badane pod kątem ich zdolności adsorpcyjnych względem błękitu metylenowego (MB) i porównane z komercyjnym węglem aktywnym. Generalnie cząsteczki barwników mają duże wymiary, stąd adsorbenty o dominującym udziale szerokich mikroporów i mezoporów w strukturze porowatej są najefektywniejsze w usuwaniu takich związków z roztworów wodnych. Referencyjny węgiel aktywny wybrany przez Doktoranta jest adsorbentem mikroporowatym, co więcej o wąskich porach, o średniej szerokości ~1 nm. W mojej opinii nie był to trafny wybór. Duża część struktury porowatej tego węgla może być niedostępna dla cząsteczek MB (1,7 nm x 0,8 nm x 0,3 nm). Doktorant wykazał, że po usunięciu substancji mineralnej pojemność sorpcyjna karbonizatu znacznie zmalała. I ponownie zwiększoną adsorpcję przypisuje obecności związków cynku, ale nie podaje na jakiej podstawie wyciągnięty został taki wniosek.

W następnej części pracy Doktorant przedstawił zastosowanie karbonizatu z pirolizy odpadów gumowych w roli koncentratu barwiącego, w miejsce stosowanej sadzy technicznej. Karbonizat częściowo zastępował sadzę techniczną w koncentracie barwiącym do rur polietylenowych. Badania właściwości fizykochemicznych i wytrzymałościowych rur polietylenowych wykazały, że 11 % udział karbonizatu w koncentracie barwiącym na bazie sadzy, może być z powodzeniem stosowany, bez obniżenia istotnych parametrów jakościowych wyrobu.

Mając na uwadze wysoką zawartość cynku w karbonizacie, Autor zaproponował oryginalną metodę odzysku tego metalu. Sposób wydzielania związków cynku i siarki z karbonizatów z pirolizy odpadów gumowych jest przedmiotem zgłoszenia patentowego z 2017 r. Sposób polega na działaniu wodorotlenkiem potasu i/lub nadtleniem wodoru w temperaturze 20-70°C przez 2-12 godzin na karbonizaty z opon. Uzyskane produkty o znacznie zredukowanej zawartości siarki mogą stanowić atrakcyjne paliwo bezdymne.

Karbonizaty z pirolizy odpadów gumowych zawierają siarkę w ilości 1,5-3,0 % mas. Aby ograniczyć emisję tlenków siarki podczas ich spalania, Doktorant zastosował znane wapniowe sorbenty do wiązania tlenków siarki, takie jak wodorotlenek wapnia i węglan wapnia. Na podstawie oznaczonej siarki palnej wykazał dużą efektywność tego rozwiązania w ograniczeniu emisji tlenków siarki, ale nie pominął, co też warto podkreślić, słabych stron proponowanego rozwiązania, a mianowicie rosnącej ilości popiołu i emisji cynku do atmosfery.

Kolejnym kierunkiem zagospodarowania stałych produktów z pirolizy odpadów gumowych przedstawionym w pracy, było wykorzystanie karbonizatu jako paliwa w postaci zawiesiny węglowo-wodnej. Do przygotowania zawiesiny zastosowano drobno zmielony karbonizat i węgiel kamienny. Doktorant określił stabilność i właściwości reologiczne sporządzonych zawiesin. W celu obniżenia ich lepkości zastosował dodatek odpadowych olejów silnikowych. Testy spalania były prowadzone z wykorzystaniem palnika do spalania oleju opałowego, które niestety zakończyły się niepowodzeniem.

Drugim produktem pirolizy odpadów gumowych, który jest przedmiotem pracy doktorskiej był olej pirolityczny. Doktorant w swojej pracy rozpatruje możliwe sposoby zagospodarowania tego produktu: a) jako paliwo w mieszance z olejem opałowym i b) źródło rozpuszczalników c) poddaje ocenie możliwość uszlachetniania oleju pirolitycznego metodą hydrowyafinacji, aby spełniał właściwości normatywne paliwa do silników wysokoprężnych. W przypadku dwóch ostatnich kierunków ocena bazuje na analizie źródeł literaturowych dotyczących tych zagadnień, nie jest poparta własną pracą eksperymentalną. W oparciu o analizę doniesień literaturowych Doktorant konkluduje, że hydrowyafinacja oleju pirolitycznego nie przynosi pożądanych skutków, to znaczy nie prowadzi do znacznej redukcji zawartości siarki, azotu i związków nienasyconych, a olej pirolityczny w zasadzie nie może być wykorzystany jako źródło rozpuszczalników. Skupił się więc na określeniu potencjału oleju pirolitycznego jako paliwa w mieszankach z olejem opałowym. Oznaczył skład pierwiastkowy oleju pirolitycznego, w tym zawartość C, H, S, N i Cl, właściwości fizykochemiczne według stosownych norm międzynarodowych, m.in. gęstość, lepkość, liczbę kwasową, pH, zawartość wody, wartość opałową oraz skład frakcyjny. W tym zestawie oznaczeń zabrakło bardzo istotnego parametru, a mianowicie oznaczenia liczby bromowej określającej zawartość związków nienasyconych, które występują z reguły w dużej ilości w olejach

pirolitycznych. Trzy frakcje wydzielone z oleju pirolitycznego zostały scharakteryzowane pod kątem składu węglowodorowego metodami chromatografii gazowej i wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

W celach porównawczych Doktorant zestawiał właściwości fizykochemiczne oleju pirolitycznego z właściwościami oleju opałowego ciężkiego zalecanymi przez normę (Tabela 17). Olej pirolityczny nie spełniał normy przede wszystkim odnośnie temperatury zapłonu, która była dużo niższa w porównaniu z olejem opałowym ciężkim (<40 vs. $> 62^{\circ}\text{C}$) i gęstości. Poddając olej pirolityczny wstępnej obróbce, polegającej na oddestylowaniu najniżej wrzących składników, Doktorant uzyskał dwa produkty o bardzo zbliżonych parametrach do oleju opałowego ciężkiego i one stanowiły komponenty mieszanek w ilości od 5 do 30 % z olejem opałowym. Na podstawie oznaczonych trzech parametrów: gęstości, temperatury zapłonu i zawartości siarki, wyznaczył optymalny skład mieszanki, która zawierała 25 % oleju pirolitycznego 75 % oleju opałowego ciężkiego. Szczegółowa charakterystyka właściwości fizykochemicznych potwierdziła, że opracowana mieszanka spełnia wymogi w zakresie przewidzianym normami dla olejów opałowych ciężkich.

Praca doktorska mgr inż. Mateusza Krzaka jest starannie zredagowana, nie zawiera istotnych błędów edytorskich. Jedynie niezwykle mała czcionka spisu treści stanowi utrudnienie w lekturze. Poniżej przedstawiam kilka pytań i komentarzy, oczekując ustosunkowania się do nich podczas publicznej obrony pracy doktorskiej.

1. Czym kierował się Doktorant aktywując karbonizat ditlenkiem węgla jedynie przez 15 min? Jaki był ubytek masy w tym procesie? Tak krótki czas aktywacji tłumaczy niewielki stopień rozwinięcia struktury porowatej adsorbentu, z 70 do $78 \text{ m}^2/\text{g}$ w procesie aktywacji w temperaturze 850°C , do $129 \text{ m}^2/\text{g}$ w temperaturze 1000°C . W przypadku procesów adsorpcji z fazy gazowej adsorbenty powinny charakteryzować się dobrze rozwiniętą strukturą mikroporów, a analizowane materiały do takich nie należą. Z dużą pewnością można byłoby otrzymać materiały porowate o dużej powierzchni właściwej wydłużając czas aktywacji. Czy Doktorant ma w tym zakresie doświadczenie?
2. Jaki był czas adsorpcji dla wyznaczenia izotermy równowagowej adsorpcji błękitu metylenowego dla karbonizatów i komercyjnego węgla aktywnego?
3. Jaki jest mechanizm usuwania błękitu metylenowego przez substancję mineralną w karbonizacie? Dlaczego „związki cynku stanowią dodatkowe centra aktywne” (str.76) Proszę to wyjaśnić.
4. Z treści rozprawy wynika, że ta sama próba karbonizatu z pirolizy odpadów gumowych była stosowana do wytwarzania adsorbentu do sorpcji MB (KWG, Tabela 5) i jako środek barwiący (Tabela 8). Jaka jest przyczyna różnicy w zawartości popiołu ($14,5$ i $15,5 \%$ mas.)?

Mateusz Krzak

5. Na Rys. 25 i 26 przedstawiono odpowiednio zdjęcia SEM wyrobu napełnianego karbonizatem i sadzą handlową. Tutaj należałoby doprecyzować, czy udział karbonizatu w koncentracie barwiącym stanowił jedynie 11%, jak wynika z treści Rozdziału 2.3 (str. 78), czy zdjęcie na Rys. 25 przedstawia wyrób napełniany samym karbonizatem. Autor w podsumowaniu tego rozdziału pisze, że zdjęcia SEM wskazują, że „ziarna karbonizatu wykazują lepszą adhezyjność względem rury PE w porównaniu do handlowej sadzy technicznej”. Jakość zamieszczonych zdjęć nie jest najlepsza. Na jakiej podstawie Autor wyciągnął taki wniosek ?
6. Proszę przedstawić efektywność opracowanej metody usuwania cynku i siarki z karbonizatu podając zawartość cynku i siarki w wyjściowym karbonizacie i po procesie. Jaki jest stopień usunięcia substancji mineralnej w tym procesie określony na podstawie zawartości popiołu.
7. Str. 98. Pytanie dotyczy zawiesin węglowo-wodnych. Autor nadmienia, że surowcami do przygotowywania zawiesin była mieszanina karbonizatu i węgla z kopalni Janina. Jaki był udział karbonizatu w tej mieszaninie, a może jedynym surowcem był karbonizat albo węgiel kamienny. Ten fragment pracy jest nieprecyzyjnie napisany. W opisywanych wynikach badań Autor nie wspomina o węglu, a tylko karbonizacie.

Ocena końcowa

Zasadniczym celem pracy było wskazanie możliwych kierunków zastosowania stałych i ciekłych produktów pirolizy odpadów gumowych. Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych i studiów literaturowych Doktorant przedstawił potencjalne obszary zastosowania tych produktów. Niewątpliwie wymagane są dalsze badania w tym kierunku, aby zagospodarowanie odpadów gumowych, w tym opon samochodowych, poprzez ich pirolizę i wykorzystanie wszystkich produktów tego procesu, stałych, ciekłych i gazowych, stało się atrakcyjnym z ekonomicznego punktu widzenia jak i ochrony środowiska.

Duża część wyników uzyskanych podczas realizacji pracy doktorskiej została opublikowana. Mgr inż. Mateusz Krzak jest współautorem 7 publikacji, w tym 6 publikacji z listy filadelfijskiej, wśród nich 4 prace ukazały się w Przemysle Chemicznym. Jest też współautorem dwóch rozdziałów w monograficznych materiałach konferencyjnych i dwóch zgłoszeń patentowych. Brał udział w 10 konferencjach krajowych prezentując wyniki swoich badań.

Podsumowując moją opinię, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Krzaka spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Opryglia