

Prof. dr hab. inż. Stanisław Hławiczka  
Politechnika Częstochowska

**RECENZJA**  
**pracy doktorskiej mgr inż. Natalii Kamińskiej-Pietrzak**  
**pt. „Wpływ szybkości pirolizy mieszanek węglowo-biomasowych na**  
**reaktywność karbonizatów w zgazowaniu powietrzem ”**

**1. Ocena celowości podjęcia tematu**

Wśród powodów określających potrzeby rozwoju technologii zgazowania paliw na ważnym miejscu jest sprawa ochrony środowiska. W warunkach Polski motywacja taka jest szczególnie uzasadniona w odniesieniu do energetycznego wykorzystania węgla. Słusznie uważa się, że przy rosnącym popycie na energię szansą utrzymania ważnej pozycji węgla w krajowej strukturze paliw jest sprawa bezpieczeństwa energetycznego ale jednocześnie warunkiem jest poszukiwanie takich technologii energetycznego wykorzystania węgla, które pozwolą znacząco ograniczyć ujemny wpływ na środowisko uciążliwych produktów powstających w tym procesie. Właśnie procesy zgazowania węgla, w celu, na przykład, produkcji wodoru jako nośnika energetycznego, traktowane są jako element technologii mieszczących się w działaniach noszących nazwę czystych technologii węglowych.

Sprawą równie aktualną na rynku paliw energetycznych jest szukanie sposobów efektywnego wykorzystania paliw biomasowych. Wiadomo, że motywacją dla stosowania tych paliw nie jest ich optymalna wartość energetyczna. Ważną cechą biomasy jest to, że w przypadku jej energetycznego wykorzystania środowiskowy bilans CO<sub>2</sub> wynosi zero. Jednocześnie z praktycznego punktu widzenia ważną cechą tego paliwa jest jego łatwa dostępność, niższy koszt pozyskania niż jakiegokolwiek paliwa kopalnego oraz to, że jest surowcem odnawialnym. Jest to jednak na tyle nowy jeszcze rodzaj paliwa, że poszukiwania sposobów efektywniejszego energetycznego wykorzystania biomasy długo jeszcze będą aktualne. I tu również, podobnie jak w przypadku węgla, sposobem jest stosowanie procesów zgazowania.

Długa jest, zarówno w przypadku węgla jak i biomasy, lista niezbędnych spraw do zbadania i dopracowania aby procesy zgazowania tych paliw tak poznać z punktu widzenia technicznego, środowiskowego i ekonomicznego, by spełniły oczekiwania jako wartościowe paliwa energetyczne. Właśnie tym paliwom i możliwościom ich docelowego energetycznego wykorzystania poświęcona jest opiniowana praca mgr inż. N. Kamińskiej-Pietrzak. W przedstawionym celu pracy doktorantka stwierdza (str 12), że interesuje ją zbadanie możliwości wpływania na efektywność procesu zgazowania mieszanek węglowo-biomasowych. Przedstawiając koncepcję badań stwierdza (str 13), że zamierza zbadać w jaki sposób prowadzenie pirolizy takich mieszanin wpływa na reaktywność otrzymywanych karbonizatów w ich procesie zgazowania powietrzem. Podejmując pracę i formułując tezę badawczą doktorantka przedstawiła pogląd, że z powodu interakcji pomiędzy składnikami mieszanki węgla i paliw biomasowych reaktywność oraz wydajność karbonizatów uzyskanych z takiej mieszanki nie mają charakteru addytywnego.

Stwierdzam, że podjęty w opiniowanej pracy doktorskiej problem badawczy jest aktualny i naukowo ciekawy. Zasadność wyboru podjętej problematyki nie budzi wątpliwości, jest ważna, zarówno od strony naukowej jak również praktycznej.



## 2. Zakres merytoryczny pracy

Część ogólną pracy, doktorantka przedstawia w rozdziale 3, w których opisuje stan wiedzy dotyczący procesów pirolizy i zgazowania; omawia istotę zagadnienia reaktywności karbonizatów, w tym, zależności pomiędzy właściwościami karbonizatów a ich reaktywnością. W obszernym podrozdziale 3.5. analizuje wpływ warunków pirolizy, czyli temperatury, czasu, ciśnienia, atmosfery i szybkości nagrzewania na reaktywność karbonizatów w procesie zgazowania. W ostatnim podrozdziale tej części pracy dokonuje podsumowania wykonanego przeglądu literatury. Część ogólna pracy omawia więc te elementy, które ułatwiają zrozumienie najważniejszych założeń jakie doktorantka przyjęła przystępując do wykonanie swoich badań.

Część badawczą pracy autorka przedstawia w rozdziale 4. Rozpoczyna ten rozdział opisem metodyki, charakteryzując stanowisko badawcze, przyjęte procedury badawcze, sposoby opracowania danych. W rozdziale 4.1. zatytułowanym Metodyka, w części 4.1.4, autorka przedstawia już pierwsze wyniki, jakimi jest szczegółowa charakterystyka badanych paliw. Uważam, że włączenie podrozdziału 4.1.4. do części metodycznej jest niewłaściwe. Przedstawione tu wyniki analiz, dotyczących 5 badanych w pracy rodzajów paliw, to materiał niewątpliwie przynależny raczej części wynikowej niż metodycznej. Tym bardziej, że wyniki zawarte w tabeli 9, zawierającej parametry paliw wykorzystanych w badaniach, są przez autorkę szeroko skomentowane.

Rozdział 4.2. to typowa badawcza część pracy, w której przedstawiono wyniki analiz reaktywności karbonizatów i zależności tej reaktywności od stopnia konwersji karbonizatów. Badania te doktorantka wykonała dla oddzielnie przetwarzanych paliw oraz dla mieszanek węgla i miskańta olbrzymiego oraz węgla i słonecznika bulwiastego, dla różnych proporcji masowych tych mieszanek.

Szczególnie ciekawe i ważne badawczo są kolejne podrozdziały tej części pracy, gdyż autorka porównuje uzyskane w pomiarach wartości wydajności i reaktywności karbonizatów z wartościami uzyskanymi w wyniku obliczeń.

Część badawczą pracy kończy rozdział „Podsumowanie i Wnioski” (rozd. 4.3).

Pracę doktorską mgr inż. Natalia Kamińska-Pietrzak przedstawia na 121 stronach tekstu, 9 tabelach i 53 rysunkach. Całość pracy kończy spis cytowanej literatury, zawierający 100 pozycji. W przywołanych w pracy źródłach literaturowych nie znalazłem pozycji których doktorantka jest autorem, natomiast na samym końcu pracy doktorantka zestawia 4 publikacje, których jest współautorem.

## 3. Uzyskane wyniki i ich ocena

Część badawcza pracy to obszerna analiza wpływu szybkości nagrzewania w procesie pirolizy węgla i 4 rodzajów biomasy na reaktywność karbonizatów zgazowywanych powietrzem. Doktorantkę interesowało znalezienie odpowiedzi na pytanie: czy szybkość nagrzewania mieszanki węgiel-biomasa podczas pirolizy ma wpływ na reaktywność otrzymanych karbonizatów i czy ta reaktywność jest inna od reaktywności karbonizatów powstałych ze składników tworzących mieszankę, poddanych oddzielnie procesowi pirolizy. Tego rodzaju porównanie miało dać odpowiedź na pytanie na ile interakcja składników mieszanki węgiel/biomasa może mieć wpływ na reaktywność oraz wydajność karbonizatów uzyskanych z mieszanin węgla i biomasy. Paliwami biomasowymi wykorzystanymi w badaniach były: miskańta olbrzymi, ślázowiec pensylwański, słonecznik bulwiasty i wierzba wiciowa. W przypadku wszystkich rodzajów biomasy tworzone były mieszanki z węglem, z udziałem biomasy wynoszącym 25, 50 i 75%.

Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że istnieją już prace w których badano procesy interakcji składników mieszanin paliw w procesach zgazowania różnymi czynnikami. Przedmiotem tych badań były analizy wpływu na reaktywność karbonizatu rodzajów i wzajemnych ilości składników tworzących mieszanki poddawanych pirolizie i zgazowaniu, wpływu sposobu przygotowania takich mieszanek, a zwłaszcza, rodzaju czynników zgazowujących oraz warunków prowadzenia procesu zgazowania. To co oryginalne w opiniowanej pracy to badania procesu współzgazowania mieszanin węgla i biomasy. Ponadto, istniejące prace dotyczące badań warunków pirolizy na reaktywność otrzymywanych karbonizatów dotyczą



zwłaszcza badań jednego tylko typu prekursora. Doktorantka w swojej pracy bada podobne problemy lecz w przypadku jej badań prekursorem jest mieszanina paliw.

Ciekawym ustaleniem wynikającym z badań przeprowadzonych w opiniowanej pracy było wykazanie, że nie ma prawidłowości jeśli chodzi o wpływ szybkości nagrzewania na reaktywność karbonizatów otrzymanych z mieszanek paliw. Miara badanych w pracy reaktywności była reaktywność  $R_{50}$  (czyli dla stopnia konwersji 50%) i reaktywność maksymalna  $R_{max}$ . W pracy wykazano, że o ile w przypadku mieszaniny węgla i miskańta wzrost szybkości nagrzewania sprzyjał wzrostowi obu rodzajów reaktywności otrzymywanych karbonizatów, to w przypadku mieszanek węgla i słonecznika bulwiastego zależność ta była odwrotna. Ponieważ w przypadku obu mieszanek wspólnym składnikiem był węgiel, to stwierdzone różnice dotyczące różnych reaktywności karbonizatów w zależności od szybkości nagrzewania, wynikają z różnic właściwości fizycznych i chemicznych obu rodzajów materiału biomasowego tworzącego mieszanki z węglem. Doktorantka w bardzo szerokim zakresie poddała analizie wszystkie badane rodzaje biomasy, charakteryzując je 25 różnymi parametrami. Szkoda tylko, że szeroko komentując różnice w wartościach parametrów charakteryzujących poszczególne rodzaje biomasy wykorzystanej w swoich badaniach nie spróbowała, przynajmniej jakościowo, przyrównać tych różnic właściwości do różnic we wpływie szybkości nagrzewania na wielkość reaktywności  $R_{50}$  i  $R_{max}$ .

Również ciekawe badawczo, ze znacznymi cechami oryginalności, są ustalenia zależności pomiędzy stopniem konwersji a reaktywnością karbonizatów otrzymanych z badanych mieszanin węgla i biomasy. Również i w tym przypadku zależność ta była odmienna dla obu badanych mieszanek.

Sprawą podjętą w pracy, niewątpliwie mającą nowatorski charakter, było zajęcie się przez doktorantkę badaniami mającymi na celu zbadanie czy jest możliwe prognozowanie wydajności i reaktywności karbonizatu otrzymanego z mieszanek węgla i biomasy, na podstawie danych o wydajności i reaktywności składników takich mieszanek badanych oddzielnie. To kolejny, chyba najciekawszy wątek badawczy, podjęty przez doktorantkę w opiniowanej pracy, dostarczający wartościowych danych, umożliwiających poznanie subtelności wpływu struktury badanych paliw i ich mieszanin na ich zachowanie w procesie pirolizy i zgazowania powietrzem. W oparciu o uzyskane wyniki badań autorka stawia bardzo jednoznaczny wniosek, że wartości reaktywności i wydajności karbonizatów uzyskanych z badanych przez nią mieszanin węgla i biomasy nie mają charakteru addytywnego, a tym samym nie jest możliwe dokonywanie prognoz wartości tych parametrów, dysponując danymi o wydajności i reaktywności składników tworzących takie mieszanki. To ważny fragment części badawczej opiniowanej pracy, gdyż ma również znaczenie z praktycznego punktu widzenia. W oparciu o dane jakie doktorantka przedstawia w swojej pracy doktorskiej, ja jednak nie podzielam jej bardzo jednoznacznego poglądu o braku addytywności o której wspominam powyżej; to, z czego wynika moja wątpliwość, przedstawiam w oddzielnym akapicie poniżej.

Przechodząc poniżej do wskazania niejasności, czy wątpliwości, jakie nasunęły mi się zapoznając się z treścią opiniowanej pracy, chcę jednak w tym miejscu stwierdzić, że pozytywnie oceniam zarówno zakres jak i naukową wartość materiału doświadczalnego, będącego rezultatem badań przeprowadzonych przez doktorantkę. Autorka kompetentnie komentuje uzyskane wyniki przeprowadzonych przez siebie badań, chociaż uważam, że zakres uzyskanych przez nią wyników pomiarów pozwala na jeszcze bardziej dogłębne i szczegółowe ich omówienie, niż zostało to przedstawione w opiniowanej pracy.

Poniżej przedstawiam następujące pytania i uwagi krytyczne jakie nasunęły mi się po zapoznaniu z całością opiniowanej pracy:

- Mam uwagę i pytanie dotyczące sformułowań użytych we wniosku 3 (str 110). Wniosek ten jest ważny gdyż ma bezpośredni związek z tezą pracy, która zakłada, że w wyniku interakcji składników mieszaniny węgla i biomasy wydajność i reaktywność karbonizatu powstałego z takiej mieszaniny będzie inna niż addytywna wydajność i reaktywność karbonizatów poszczególnych składników mieszaniny i dlatego nie może być przewidywana na podstawie znajomości składu takiej mieszaniny. Uwzględniając tak sformułowaną tezę, doktorantka, moim zdaniem, zbyt jednoznacznie stwierdza we wniosku



3, że wyniki badań tezę tą potwierdzają. Rzeczywiście część wyników potwierdza postawioną tezę. Jednak muszę zauważyć, że w około połowy przypadków różnice są niewielkie, wynoszące ok. 2%. Na łączną ilość 72 analizowanych przypadków, przedstawionych graficznie na stronach od 76 do 109, ta bardzo mała różnica dotyczy aż 35 przypadków. Muszę więc zapytać, czy przypadkiem błąd pomiaru w przeprowadzonych doświadczeniach nie był większy od tej wartości? Informacji na ten temat nie znalazłem w pracy. W odpowiedzi na trafność postawionego wniosku pomogłaby analiza wielkości błędu której to analizy nie przeprowadzono.

- Z postawioną powyżej wątpliwością ma związek kolejne pytanie. Czy był jakiś szczególny powód wybrania jedynie miskanta i słonecznika, a nie innych badanych w pracy rodzajów biomasy, do dokonania analizy porównawczej wydajności i reaktywności karbonizatów o której piszę powyżej? W pracy nie znalazłem informacji z której wynikałoby czy obserwowana była, lub nie, addytywność tej reaktywności i wydajności w przypadku badanych mieszanek węgla z wierzba energetyczną i ślázowcem pensylwańskim.

W swojej pracy autorka zbyt oszczędnie informuje o sprawach dotyczących szeroko rozumianej metodyki pracy. Stąd prośba o wyjaśnienie następujących kwestii:

- str 50 – jest tu jednozdaniowy opis tworzenia mieszanin węgla i biomasy, w celu uzyskania próbki do badań termogravimetrycznych. Czytamy, że „... oba składniki były naważane ... i dokładnie mieszane w celu uzyskania wizualnej jednorodności mieszaniny”. Skoro z tak sporządzonej mieszanki pobierana była próbka o masie 5 mg to jaka pewność istnienia takiej homogenności próbki pobranej do badań, że naważka zawierała zakładane proporcje składników? Pytanie to nie jest tylko pytaniem czysto „technicznym”. Dotyczy istoty badań, gdyż brak uzyskania zakładanej proporcji składników mieszanki mogło skutkować obserwowaną rozbieżnością uzyskiwanych i przewidywanych wydajności i reaktywności.

- Przedstawiając wzór na obliczanie reaktywności R (równanie 1, str 50) wzór ten na początku opatrzony jest znakiem minus. Oznacza to, że wyznaczone w oparciu o ten wzór wartości R miały wartość ujemną. Tymczasem na wszystkich rysunkach przedstawiających wyznaczone lub obliczone wartości R, parametr ten ma wartości dodatnie. Czy należy przez to rozumieć, że uwzględniane były wartości bezwzględne parametru R? – w pracy nie znalazłem wyjaśnienia tej sprawy.

- Jest błąd w legendzie opisującej treść rysunków od rys.27 do rys.35. Z tytułów zamieszczonych pod tymi rysunkami wynika, że przedstawiają one wyniki badań miskanta, tymczasem legenda dołączona do tych rysunków informuje, że są to wyniki badań słonecznika – publikując wyniki należy ten błąd skorygować.

#### 4. Ocena całościowa pracy i wnioski

Warto jeszcze raz w tym miejscu podkreślić ważność podjętej w pracy problematyki. Konieczność powiększenia stanu wiedzy dotyczącej procesów zgazowania paliw, zwłaszcza prowadzonych w skali przemysłowej, nie budzi wątpliwości. Stwierdzam, że podjęty przez mgr inż. Kaminską-Pietrzak zakres i przedmiot pracy dotyczył problematyki ważnej z praktycznego punktu widzenia, a jednocześnie w opiniowanej pracy został zapewniony i zrealizowany naukowy charakter badań.

Przedstawioną do oceny pracę doktorską cechuje logiczny układ merytoryczny. W części wprowadzającej autorka zawarła elementy treści ściśle związane z problematyką jej pracy doktorskiej. Pozytywnie oceniam merytoryczny zakres części badawczej pracy. Składowe tej części pracy doktorskiej mają pełny związek tematyczny z pomysłem badawczym pracy, tj. z przedstawioną na początku tezą i celem pracy. Przyjęta w pracy teza badawcza była merytorycznie uzasadniona, chociaż powyżej kieruję do doktorantki prośbę o pełniejsze skomentowanie trafności przyjętej tezy. Pewne podważenie z mojej strony słuszności przyjętej tezy w żadnej mierze nie jest zarzutem skierowanym pod adresem autorki. Przy właściwie wykonanym doświadczeniu, uzyskanie negatywnego wyniku w stosunku do logicznie postawionej tezy jest także wartościowym wynikiem. Przedstawione w pracy wyniki wskazują jaki kierunek dalszych badań warto kontynuować, a jaki warto uznać za rozwiązany. Niezależnie od tego czy wyniki potwierdzają zasadność tezy czy nie



potwierdzają, uzyskane wyniki oceniam, że są oryginalnym wkładem do obecnego stanu wiedzy w zakresie problematyki będącej przedmiotem pracy.

Przedstawione w recenzji uwagi mają charakter pytań recenzenta i nie pomniejszają merytorycznej wartości recenzowanej pracy. Konieczność ich postawienia wynika z zastosowanych przez autorkę skrótów myślowych, zakładających, że oczywiste dla niej szczegóły odnośnie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników muszą być oczywiste również dla innych czytelników pracy. Część uwag jest jednak pewnego rodzaju zarzutem skierowanym do autorki, że w niektórych przypadkach ciekawe wyniki badań jakie uzyskała nie poddała wystarczająco, moim zdaniem, pogłębionej analizie na jaką te wyniki zasługują. Przedstawiona do oceny rozprawa dowodzi jednak, że doktorantka opanowała warsztat pracy badawczej, dysponuje wiedzą z zakresu uprawianej specjalności, a z uzyskanych wyników potrafi wyciągać poprawne wnioski.

Uwzględniając wszystko powyższe, wnoszę o przyjęcie opiniowanej pracy i dopuszczenie mgr inż. Natalii Kamińskiej-Pietrzak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

