

Zabrze, 15.03.2018

Joanna Kyzioł-Komosińska, prof.dr hab.inż.  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska  
Polskiej Akademii Nauk  
41-819 Zabrze  
Ul. M. Skłodowskiej-Curie 34

**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Klupy**  
**pt. „Ocena zawartości surowców krytycznych w polskich popiołach lotnych”**

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Naukowej Głównego Instytutu Górnicztwa w Katowicach (pismo Dyrektora Instytutu - znak NSR/60/2018 z dnia 24.01.2018).

**Cel i zakres pracy**

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Klupy została napisana pod kierunkiem Pana promotora dr hab. Zdzisława Adamczyka. Badania przeprowadzone były w ramach projektu pt. „Assessment of Possible Recycling of Directions of Heavy & Rare Metals Recovered from Combustion Waste Products (akronim RareAsh) - konkurs the 2nd ERA-MIN Joint Call 2014 (ERAMIN/RAREASH/01/2015), w którego realizacji Doktorantka brała udział jako członek zespołu badawczego.

Praca ta posiada układ typowy dla większości eksperymentalnych prac doktorskich, tj. składa się z Części teoretycznej zawierającej 5 rozdziałów i Części doświadczalnej obejmującej 3 rozdziały z licznymi podrozdziałami uzupełnionych spisem literatury oraz streszczeniem w języku polskim i angielskim. Praca obejmuje 171 stron tekstu z 39 tabelami i 88 rysunkami.

W rozdziale pierwszym zatytułowanym Wprowadzenie doktorantka w sposób wystarczający uzasadniła podjęcie tematu pracy a w rozdziale drugim sformułowała problem badawczy, nakreśliła tezy pracy wraz celami naukowymi i utylitarnymi oraz zakres badań.

W rozdziałach 3-5 doktorantka dokonała przeglądu literatury opisującego obecny stan wiedzy na temat pierwiastków/surowców krytycznych występujących w odpadach energetycznych (popiołach lotnych) powstałych w różnych technologiach spalania węgla, w tym: - w rozdziale 3 przedstawiła formy występowania metali krytycznych (antymonu, berylu, hafnu, galu, germanu, indu, metalicznego krzemu, kobaltu, magnezu, wolframu, metali z grupy platynowców oraz metali ziem rzadkich – REE) w złożach, ze szczególnym uwzględnieniem ich w węglach kamiennych i brunatnych, a także produktach powstałych podczas spalania węgla, średnie ich zawartości w skorupie ziemskiej oraz kierunki ich wykorzystania, głównych producentów i wskaźnik ich zastępowalności. Ponadto wspomniała również o surowcach krytycznych niemetalicznych, do których zaliczane są borany, baryt, węgiel koksujący, hel, naturalny kauczuk, fluoryt, fosfor, grafit naturalny oraz fosforyty;

- w rozdziale 4 doktorantka skupiła się na opisie procesu spalania węgla w kotłach konwencjonalnych – pyłowych opalanych węglem kamiennym i brunatnym, oraz kotłach fluidalnych z uwzględnieniem temperatury procesu. Ponadto opisała sposoby wydzielenie popiołów w wyniku odpylania i odsiarczania gazów odlotowych metodami mokrymi, suchymi i półsuchymi wraz ze schematami instalacji stosowanymi przy spalaniu węgla w kotłach pyłowych i proces odsiarczania spalin powstałych w kotłach fluidalnych;

- rozdział 5 poświęciła zawartości REE w węglach z różnych kopalń oraz produktach ich spalania a także ich rozmieszczenia w różnych frakcjach mineralnych oraz szkliwie wraz z metodami ich odzysku. Podała również sposób oceny opłacalności pozyskiwania REE z popiołów lotnych jako alternatywnego źródła tych metali, poprzez obliczenie wartości współczynnika perspektywicznego.

Rozdział 6 poświęciła opisowi próbek 29 popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych i brunatnego w kotłach pyłowych i fluidalnych stanowiących przedmiot badań oraz metodyce badań ich składu fazowego i chemicznego oraz morfologii i wielkości ziaren a także składu pierwiastkowego i mineralnego w mikroobszarach. W rozdziale 7 opisała wyniki badań dotyczące składu fazowego i tlenkowego popiołów lotnych i dennych w zależności od temperatur panujących w kotłach w czasie spalania węgla. Przeprowadziła analizę zależności pomiędzy poszczególnymi minerałami oraz składnikami chemicznymi a składnikami mineralnymi. Dokonała oceny wpływu technologii spalania węgla na koncentrację surowców/pierwiastków krytycznych, w tym pierwiastków ziem rzadkich w polskich popiołach lotnych, poprzez wykazanie związku ich zawartości ze składem fazowym oraz głównymi składnikami chemicznymi, uwzględniając technologię spalania paliwa oraz typ paliwa (węgiel kamienny i węgiel brunatny). Ponadto przeanalizowała zależności pomiędzy udziałem pierwiastków ziem rzadkich, a udziałem pierwiastków zaliczanych do litofilnych, syderofilnych i chalkofilnych a także udziałem grup pierwiastków towarzyszących minerałom ziem rzadkich, budujących: tlenki, fluorki, fluorowęgla, węglany, fosforany i krzemiany. Wykazała wpływ technologii spalania oraz rodzaju paliwa na zawartości REE w popiołach lotnych. Najwyższe koncentracje tych pierwiastków były w popiołach lotnych, pochodzących z kotłów konwencjonalnych opalanych węglem brunatnym a najniższe w popiołach z kotłów fluidalnych. Stwierdziła, że na podstawie wartości współczynnika perspektywicznego (Coutl) wszystkie analizowane próbki popiołów można zaliczyć do surowców perspektywicznych REY. Opisała założenia do własnej autorskiej procedury dotyczącej poszukiwania ziaren zawierających RRE przy pomocy mikroskopu skaningowego SEM-EDS i wyniki jej zastosowania. Wnioski doktorantka przedstawiła w rozdziale 8. Bibliografia zawiera 153 pozycje literaturowe oraz 2 adresy stron internetowych i jest dobrana właściwie do zakresu problemowego rozprawy a poszczególne pozycje zostały wykorzystane w treści pracy.

Praca jest napisana w sposób przejrzysty, bogaty materiał analityczny został przedstawiony w tabelach i na wykresach. Układ pracy spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Recenzent nie ma zastrzeżeń dotyczących celu pracy i formy jego przedstawienia.

## Ocena rozprawy doktorskiej

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy ważnego problemu badawczego i praktycznego związanego z oceną popiołów lotnych pochodzących z polskich elektrowni opalanych węglem kamiennym i brunatnym wyposażonych w kotły konwencjonalne – pyłowe oraz fluidalne jako źródła surowców/pierwiastków krytycznych w tym metali ziem rzadkich.

Obok szeregu „branżowych” polityk realizowanych w poszczególnych krajach, jak i na płaszczyźnie międzynarodowej, coraz większe znaczenie w geopolityce ma polityka surowcowa. Ma ona istotne znaczenie zarówno dla gospodarek krajowych UE, jak i gospodarki globalnej. Materiały istotne dla gospodarki, których import z zagranicy, stanowi zagrożenie dla gospodarki narodowej, uważane są za "krytyczne".

Aby zakwalifikować surowiec jako krytyczny, dostęp do niego musi być związany z wysokim ryzykiem ograniczenia podaży przy braku własnych zasobów na terenie UE lub wysokim ryzykiem dla środowiska, a przy tym mieć duże znaczenie gospodarcze. Większość spośród zaliczonych do grupy surowców krytycznych jest niezbędna dla rozwoju nowych technologii. Pierwiastki krytyczne są niezbędne dla wielu rozwijających się gałęzi gospodarki, przede wszystkim elektroniki. Stosuje się je np. w samochodach o napędzie elektrycznym, w ogniwach paliwowych, panelach słonecznych i przy produkcji ekranów LCD. Jednocześnie 97% światowej produkcji pierwiastków krytycznych znajduje się w Chinach i Europa szuka nowych metod ich pozyskiwania. W ten nurt włączają się także badania polskich naukowców, w tym badania przedstawione przez doktorantkę.

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy, w moim przekonaniu, wyniki badań przedstawione w pracy wzbogacają istniejącą wiedzę. Podjęcie tego tematu można uznać za w pełni uzasadnione w aspekcie poznawczym. Na szczególną uwagę zasługuje opracowanie własnej procedury badawczej pozwalającej na wskazanie w popiołach lotnych ziaren zawierających REE metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM-EDS). W ten sposób doktorantka zrealizowała cel utylitarny pracy.

Oceniając rozprawę doktorską w zakresie kryteriów merytorycznych i metodycznych stwierdzam, że recenzowana praca dotyczy interesującego i aktualnego zagadnienia obecności pierwiastków ziem rzadkich w polskich popiołach w zależności od technologii spalania węgla oraz wykazanie zależności między zawartością pierwiastków ziem rzadkich w popiołach a ich składem fazowym. Na uwagę zasługuje całościowe podejście Doktorantki do tematu. Na uznanie zasługuje również wartość aplikacyjna pracy tj. opracowania kryteriów, z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej SEM-EDS, pozwalających na wskazanie w popiołach lotnych ziaren zawierających REE dla określenia form występowania REE i możliwość wykorzystania zaproponowanej metodyki.

Ponadto:

- wybór tematu pracy należy uznać za właściwy zarówno ze względów poznawczych, jak i aplikacyjnych,

- koncepcja rozwiązania problemu zawarta w pracy jest oryginalna i stanowi osiągnięcie własne doktorantki,

- dyskusja wyników oraz wnioski zostały oparte o obszerny materiał doświadczalny świadczący o dobrej znajomości technik analitycznych, a także umiejętności interpretacji uzyskanych wyników.

Szkoda, że doktorantka dysponując próbkami popiołów z elektrowni stosujących różne metody odsiarczania spalin nie podjęła próby oceny wpływu metod odsiarczania na zawartość pierwiastków krytycznych w popiołach.

Główne uwagi to:

- posługiwanie się nazwą angielską lime (po polsku wapno). Według Encyklopedii minerałów A. Maneckiego CaO to wapno rodzime a w przypadku faz wtórnych wydaje się zasadne stosowanie terminu wapno;

- podanie w tabelach dotyczących składu fazowego popiołów zawartości frakcji jako 0 (np. tabela 7.1 zawartość wapna, kalcytu, peryklazu). Należało podać wartości poniżej granicy wykrywalności dla określonej metody. Również stwierdzenie „brak określonej fazy w popiele” jest niewłaściwe i należy zastąpić je zdaniem: nie stwierdzono danej fazy w popiele przy zastosowanej metodzie z wykorzystaniem danej aparatury.

- nigdzie doktorantka nie wspomniała o charakterystycznej budowie złoża Bełchatów, z którego węgiel brunatny jest spalany w Elektrowni Bełchatów. W złożu tym występuje wysad solny i towarzyszący mu gips. Stwierdzony w popiele z tego węgla anhydryt pochodzi z gipsu, który uległ dehydratacji, zaś wapno – z kalcytu;

- warto by było uzupełnić tabelę 6.1 o metody odsiarczania spalin; również w tej tabeli zamiast symboli popiołów A1-A29 należałoby stworzyć symbole zawierające nazwę kopalni i rodzaj popiołu, np. dla elektrowni Łaziska i popiołu lotnego ŁL1, ŁL2, a popiołu fluidalnego ŁF1 i posługiwać się nimi w tekście;

- w tabelach oprócz średniej należałoby podać wartość mediany,

- wydaje się że przedstawienie wartości współczynników korelacji między fazami mineralnymi, fazami mineralnymi i składem tlenkowym a także pomiędzy poszczególnymi składnikami mineralnymi a pierwiastkami krytycznymi oraz głównymi składnikami chemicznymi a pierwiastkami krytycznymi w tabelach zamiast na wykresach byłoby bardziej czytelne;

- wydaje się zasadne przedstawienie składu fazowego popiołów nie na jednym ale na dwóch wykresach – na jednym fazy główne, a na drugim – śladowe, co zwiększyłoby jego czytelność;

- recenzent ma zastrzeżenia do wzoru spinelu właściwego podanego jako  $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a nie  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; ponadto we wzorze spinelu jest błąd powinno być  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ;

- według recenzenta rozdział 5 powinien następować po rozdziale 3.

Uwagi przedstawione powyżej nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

### **Podsumowanie**

Prezentowana rozprawa doktorska przedstawia oryginalne podejście do rozwiązania przedstawionego problemu badawczego. Autorka wykazała się ugruntowaną wiedzą w zakresie metod analitycznych, w tym XRD, XRF i SEM-EDS oraz zdolnością do samodzielnej pracy badawczej. Uzyskane wyniki mają dużą wartość poznawczą możliwą do wykorzystania w praktyce.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Klupy pt. *"Ocena zawartości surowców krytycznych w polskich popiołach lotnych"* spełnia wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich i odpowiada wymogom Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami).

Zwracam się, zatem do Rady Naukowej Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Klupy do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.

