

Recenzja Rozprawy Doktorskiej Pana mgr inż. Rafała Wala

pt. „Metody uzdatniania i utylizacji produktów destylacji zużytych emulsji chłodząco-smarujących pochodzących z procesów odlewania ciśnieniowego oraz obróbki skrawaniem”

Promotor dr hab. inż. Izabela Polowczyk prof. PWR

W Rozprawie podjęto temat opracowania metod uzdatniania i utylizacji produktów powstających w wyniku destylacji przepracowanych emulsji z procesu wysokociśnieniowego odlewania detali aluminiowych, wykorzystywanych w przemyśle motoryzacyjnym. Proces odlewania wymaga stosowania specjalistycznych emulsji chłodząco-smarujących, które po użyciu tracą swoje właściwości i muszą być zastąpione nową porcją. Przepracowane emulsje charakteryzują się wysoką stabilnością, co prowadzi do wysokich kosztów ich utylizacji, mających wpływ na wynik ekonomiczny przedsiębiorstwa. Aby obniżyć koszty utylizacji zużytych emulsji, w przedsiębiorstwie wdrożono instalację wyparną, która umożliwi rozdzielenie strumienia emulsji na dwa produkty: destylat (główny produkt, stanowiący ponad 90% objętości strumienia nadawy) oraz koncentrat (pozostałość procesu wyparnego). Ze względu na specyficzne właściwości obu strumieni, muszą być one dalej utylizowane przez zewnętrzne podmioty, co wiąże się z dodatkowymi kosztami.

W Rozprawie zaprezentowano alternatywne podejście do problemu utylizacji przepracowanej emulsji, polegające na uzdatnianiu strumienia przed procesem podciśnieniowego odparowania wody z przepracowanej emulsji. W odniesieniu do strumienia nadawy (czyli przepracowanej emulsji) przeprowadzono badania skuteczności różnych metod rozdziału, takich jak koagulacja z flokulacją, deemulgacja oraz pogłębione utlenianie. Dla najlepszych metod – koagulacji z flokulacją i deemulgacji – wykonano badania optymalizacyjne z zastosowaniem metody turbidymetrycznej, wykorzystując aparat TurbiscanLab Expert (Formulation), umożliwiającą monitorowanie zmian w próbce, które nie są widoczne innymi metodami.

Dla strumienia koncentratu (pozostałość procesu wyparnego) przeprowadzono badania dotyczące skuteczności metod koagulacji z flokulacją, deemulgacji oraz przydatności reakcji Fentona w celu redukcji ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen). Dla głównego produktu procesu wyparnego – destylatu – przeprowadzono badania dotyczące wykorzystania technologii pogłębionego utleniania oraz



odwróconej osmozy, w celu poprawy parametrów otrzymanej wody i jej ponownego wykorzystania w procesach związanych z produkcją detali aluminiowych.

Na podstawie wyników badań oraz przeprowadzonych analiz ekonomicznych, zaproponowano odpowiednie technologie, które pozwalają na rozwiązanie problemu utylizacji przetworzonej emulsji. Określono również optymalne parametry proponowanych rozwiązań. Zaproponowane technologie obejmowały zastosowanie technologii separacyjnych, takich jak koagulacja z flokulacją i deemulgacja w odniesieniu do strumienia przetworzonej emulsji oraz zastosowanie technologii odwróconej osmozy w odniesieniu do strumienia destylatu lub fazy wodnej z procesów rozdziału. Usprawnienia te zostały uwzględnione w zaktualizowanym schemacie instalacji wyparnej.

Próbie rozwiązania konkretnych problemów technologicznych mgr inż. Rafał Wal zawarł w 112 stronach Rozprawy Doktorskiej. Sama Rozprawa podzielona jest na osiem rozdziałów. Na początku jest spis treści, spis skrótów, streszczenie, abstrakt w języku angielskim oraz cel pracy. Przegląd literatury podzielony na cztery podrozdziały zajmuje dwadzieścia trzy strony, co uznać należy za dość skondensowany sposób dyskusji doniesień literaturowych na temat aluminium, odlewnictwa wysokociśnieniowego, emulsji chłodząco-smarujących oraz metod ich uzdatniania. W rozdziale 3.1. opisano aluminium i jego właściwości. Skoncentrowano się tutaj na opisie stopów aluminium według normy PN-EN 1706, czyli tych, które stosowane są najczęściej w przemyśle europejskim. W kolejnym rozdziale opisano odlewnictwo wysokociśnieniowe. Najbardziej obszerną część przeglądu literaturowego stanowi opis emulsji chłodząco-smarujących oraz metod ich uzdatniania. Kolejne rozdziały Rozprawy doktorskiej dotyczą już badań eksperymentalnych wykonanych przez doktoranta. Na uwagę zasługują schematy technik wykorzystanych w części eksperymentalnej (Rys. 19). W rozdziale piątym opisano uzyskane z badań wyniki. Kolejne rozdziały to podsumowanie uzyskanych wyników, proponowane wdrożenie usprawniające, wnioski oraz spis rysunków, tabel i bibliografia.

Doktorant podczas wykonywania badań podjął się rozwiązania problemu technologicznego. Największą wartością w recenzowanej Rozprawie jest opracowanie konkretnych metod destabilizacji bardzo stabilnego układu emulsyjnego.

W wyniku przeprowadzonych badań wiadomo, że reakcja Fentona w celu redukcji ChZT koncentratu jest możliwa, ale wymaga zastosowania dużych ilości nadtlenu wodoru oraz katalizatora, a także długiego czasu reakcji. Takie ograniczenia mogą wynikać z wysokiej zawartości n-parafin w jednej ze stosowanych emulsji oraz z wysokiego stężenia fosforanów ze środków myjących. **Przemysłowe zastosowanie reakcji**



Fentona napotkałoby trudności techniczne z powodu konieczności przygotowania koncentratu i długiego czasu reakcji.

Procesy koagulacji z flokulacją i deemulgacji stosowane bezpośrednio do strumienia przepracowanej emulsji pozwalają na znaczne obniżenie ChZT i uzyskanie wstępnie oczyszczonej wody, którą można ponownie wykorzystać w procesach produkcyjnych.

Optymalizacja tych procesów pozwoliła na ustalenie parametrów, które umożliwiają szybkie rozdzielanie emulsji, eliminując potrzebę skomplikowanej instalacji.

Pogłębione utlenianie w celu obniżenia ChZT emulsji daje zadowalające wyniki, jednak wymaga długiego czasu reakcji, **co przy dużych ilościach emulsji (2000 litrów na godzinę) sprawia, że wymagałoby to wdrożenia dużych i kosztownych instalacji.**

Procesy pogłębionego utleniania mogą również zostać zastosowane do destylatu w celu redukcji ChZT, **jednak po 4 godzinach reakcji uzyskuje się zadowalające wyniki, co również wiąże się z koniecznością wdrożenia dużych instalacji.**

Zastosowanie technologii odwróconej osmozy w oczyszczaniu strumienia destylatu pozwala na **odzyskanie około 90% wody o niskiej przewodności i ChZT**, co umożliwia jej wykorzystanie w innych procesach, jak chłodzenie wody technologicznej.

Koncentrat z instalacji Destimat LE2000 jest praktycznie niemożliwy do rozdzielania w procesach koagulacji z flokulacją i deemulgacji.

Ze względu na wdrożeniowy charakter prowadzonych badań Rozprawie towarzyszy szczegółowa analiza ekonomiczna proponowanych rozwiązań. Ze względu naukowego wszystkie proponowane rozwiązania są bardzo ciekawe. Natomiast połączenie uzyskanych wniosków z analizą ekonomiczną pozwala na wyselekcjonowanie tych, które mają potencjalne zastosowanie.

Z połączenia wyników badań naukowych oraz analizy ekonomicznej wynika, iż najbardziej efektywnym ekonomicznie usprawnieniem procesu wyparnego jest zastosowanie technologii koagulacji z flokulacją do rozdziału przepracowanej emulsji, połączonej z procesem odwróconej osmozy, mającej na celu poprawę czystości uzyskanej fazy wodnej. Około 1 400 m³ oczyszczonej wody będzie wykorzystywane do chłodzenia wody technologicznej w chłodniach hybrydowych. Dzięki temu możliwa będzie redukcja zakupu 2 800 m³ wody sieciowej oraz zmniejszenie ilości ścieków przemysłowych oddawanych do utylizacji o taką samą objętość. To rozwiązanie pozwoli na obniżenie kosztów utylizacji emulsji o około 1,1 mln zł rocznie, co stanowi poprawę o 61% w porównaniu do kosztów utylizacji w obecnie stosowanym procesie Destimat LE2000.

W Rozprawie Doktorskiej zamieszczono informację, że firma Magna Casting Poland Sp. z o.o. jest zainteresowana wdrożeniem opisanego usprawnienia instalacji.



Oświadczenie podpisane jest przez Prezesa Zarządu Mariusza Hejnę, co świadczy o randze proponowanego usprawnienia i przybliża ewentualne jego wdrożenia. W związku z tym, iż samo usprawnienie wymaga od Przedsiębiorcy poniesienia pewnych kosztów i możliwe jest uzyskanie na to dofinansowania z różnych źródeł i wymaga to czasu, uznać należy, że cel projektowy doktoratu wdrożeniowego został zrealizowany.

W Rozprawie Doktorskiej nie zamieszczono informacji o ewentualnej prezentacji wyników badań na konferencjach naukowych. Jeżeli Doktorant nie prezentował uzyskanych wyników badań na konferencjach nie powinno to wpływać w żaden sposób na ocenę jakości prezentowanych wyników. W projekcie „Doktorat Wdrożeniowy” nie przewidziano środków na finasowanie udziału doktorantów w konferencjach naukowych.

Podczas czytania Rozprawy Doktorskiej nasunęło mi się kilka uwag oraz wątpliwości:

1. W Rozprawie Doktorskiej zamieszczono dwa rozkładane schematy, pierwszy o wymiarach 84 cm na 224 cm oraz drugi 84 cm na 228 cm. Schematy wykonano bardzo starannie, natomiast ten sposób dołączania ich do Rozprawy praktycznie uniemożliwia porównanie wprowadzonych zmian. Znacznie lepiej było by dołączyć tego typu dokumentację w formie cyfrowej.
2. Rozdział 3.4.1. dotyczący metod rozdziału emulsji został napisany w taki sposób, jakby zdaniem autora wszystkie układy dyspersyjne były emulsjami. Ciekawe jaka zdaniem doktoranta jest różniąca pomiędzy zjawiskami flokulacji, koagulacji i koalescencji?
3. Zdanie: „*Koloidy są dyspersjami, w których rozmiar cząstek rozproszonych mieści się w zakresie 100nm do 1nm.*” Jest to dość archaiczna definicja układów koloidalnych, obecnie znane są układy nazywane mini czy też mikro emulsjami, gdzie faza rozproszona osiąga rozmiary rzędu mikrometrów.
4. Zjawisko sedymentacji w emulsjach może wystąpić tylko, gdy fazą ciągłą jest olej. Natomiast emulsja z sedymentem wodnym będzie bardzo niestabilna i praktycznie natychmiast po sedymentacji dojdzie do separacji faz. W związku z czym zastosowałbym, zgodnie z pozycją 12 z cytowanej literatury, taką właśnie terminologię.
5. W pracy naukowej jaką jest Rozprawa Doktorska nie do końca przekonuje mnie zamieszczenie przeglądu terminologii opartego o bazę Google Scholar. Wołałbym, żeby były to bazy materiałów recenzowanych np. Scopus, czy Science Direct.



6. Nie do końca zauważam różnice pomiędzy podrozdziałem 3.4.1.2 Koagulanty a podrozdziałem 3.4. Deemulgacja.
7. W rozdziale „4. Materiały i metodyka badań” brakuje charakterystyki tzw. Koncentratu.
8. Brakuje chociażby przykładowych wykresów transmisji w funkcji wysokości butelki pomiarowej i czasu. Trudno wyrobić sobie zdanie na temat dynamiki zachodzących zjawisk.
9. Czy w przypadku TSI „*Turbiscan Stability Index*” wykonano tylko jedno powtórzenie badań? Pamiętać należy, iż układy tego typu są dość nieprzewidywalne, więc należałoby wykonać skanowanie dla kilku próbek.
10. Jaką wartość TSI pod względem niestabilności doktorant uznaje za satysfakcjonującą? Przypominam, że zgodnie z wykładnią producenta układy TSI już o wartości 10 uznawane są za niestabilne.

Praca zawiera nieliczne błędy edytorskie np. Rys. 2 Schemat obiegu pary w wyparce Destimat LE2000 zawiera niewidoczne podpisy czy też brak kropki w 3.2. Uwagę jednak należy zwrócić na niską jakość rysunków. Główny problem to słabo widoczne podpisy na rysunkach. Błędy edytorskie nie wpływają w żaden sposób na jej ocenę.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu stwierdzam, że Rozprawa Doktorska mgr inż. Rafała Wala spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669)) i wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Rafała Wala do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katedra Zjawisk Międzyfazowych
Instytut Nauk Chemicznych
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Konrad Terpilowski
dr hab. Konrad Terpilowski
prof. UMCS



