

Prof. dr hab. inż. Andrzej Baliński

Kraków, 16.05.2016

Instytut Odlewnictwa
30-418 Kraków
ul. Zakopiańska 73

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. MICHAŁA KUBECKIEGO
pt.: „Oznaczenie wybranych niebezpiecznych zanieczyszczeń
powietrza, generowanych w procesie termicznego rozkładu mas
formierskich z żywicami furanowymi”**

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie prof. dr hab. inż. Józefa S. Suchego, Dziekana Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, zgodnie z pismem WO-bd/510-12-1/2016 z dnia 28.04.2016 r.

1. Ogólna charakterystyka pracy i zasadność wyboru tematu pracy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji praca doktorska dotyczy istotnych zagadnień związanych z określeniem zależności pomiędzy wytypowanym układem wiążącym „żywica syntetyczna furanowa o różnej zawartości alkoholu furfurylowego – utwardzacz (katalizator)”, a zanieczyszczeniami organicznymi uwalnianymi do powietrza w wyniku termicznego rozkładu składników w/w układu wiążącego. Określono również wartości zakresu temperatury, w którym to zakresie występuje maksymalne stężenie powyższych, szkodliwych związków emitowanych do atmosfery. Z uwagi na to, że część tych szkodliwych, organicznych związków należących grupy *BTEX* (benzen, toluen, etylobenzen, ksylen) oraz *WWA* (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) wykazuje właściwości kancerogenne oraz mutagenne, w przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się na tych dwóch grupach związków. Doktorant przedstawił trzy tezy pracy, których udowodnienie umożliwiła

realizacja celów pracy dotyczących opracowania oraz walidacji procedury oznaczania szkodliwych związków organicznych uwalnianych w postaci gazowej, w wyniku rozkładu termicznego układu wiążącego w założonym zakresie temperatury, a także określenie warunków tworzenia się związków z grupy *BTEX* i *WWA* dzięki specjalnie zaprojektowanemu i zbudowanemu stanowisku badawczemu.

Tezy pracy zostały udowodnione z zastosowaniem logicznego ciągu badań. Przedstawione przez Doktoranta cele pracy świadczą o przywiązaniu dużej wagi do wykorzystania wyników badań naukowych w zastosowaniach praktycznych. Realizacja pracy przez Doktoranta świadczy o dobrej znajomości zarówno zastosowanych metod badawczych, jak i metod wykorzystanych w ocenie szkodliwości emisji gazowych.

Redakcja pracy jest staranna, a stosowany język z bardzo małymi wyjątkami prawidłowy, zarówno w aspekcie semantycznym, jak i specyficznego słownictwa technicznego.

2. Analiza i ocena poszczególnych elementów pracy doktorskiej

Część teoretyczna

Dokonany przez Doktoranta analityczny przegląd literatury dotyczącej zagadnień związanych tematycznie z zagadnieniami rozpatrywanymi w pracy doktorskiej, jest obszerny (102 pozycji literaturowych) i świadczy o dobrej znajomości powyższej problematyki. Doktorant powołuje się na 7 pozycji literaturowych, których był współautorem w latach 2011 do 2014 oraz na 18 pozycji z obszaru: rozporządzenia, dokumenty referencyjne, dyrektywy, obwieszczenia, normy i decyzje.

Do tej części pracy pragnę przedstawić następujące uwagi szczegółowe.

s.8 w.13g - Doktorant proponuje zastąpienie terminologii „masy formierskie i rdzeniowe” terminologią „masy odlewnicze”, nie stosując się do tej propozycji w dalszej części pracy (s.9 w.1d, s.12 w.6d, tab.37), a także w tytule rozprawy doktorskiej.

Rys.2 - przedstawiony podział mas jest bardzo uproszczony i tylko częściowo odpowiada rzeczywistemu podziałowi mas formierskich i rdzeniowych.

s.20 w.2d - należało wyjaśnić jaka jest przyczyna „skomplikowania” reakcji powstawania ksylenu i etylobenzenu.

Część badawcza

W tej części pracy Doktorant przedstawił zagadnienia związane z materiałami stosowanymi do badań, metodyką badań dotyczącą analizy związków z grupy *BTEX* i *WWA*, stanowiskiem badawczym do termicznego rozkładu żywic, utwardzaczy i mas formierskich. Określono warunki prowadzenia analizy związków z grupy *BTEX* i *WWA* z wykorzystaniem techniki *GC MS* (chromatografia gazowa-spektrometria masowa). Przeprowadzono analizę jakościową oraz ilościową związków *BTEX* i *WWA*, a także wyznaczono optymalne parametry przygotowania próbki do analizy. Podstawę rozprawy stanowi rozdział, w którym Doktorant opisał wyniki przeprowadzonych badań zmierzających do wyznaczenia podstawowych parametrów metrologicznych metody oznaczania związków *BTEX* i *WWA*, tworzących się w wyniku termicznego rozkładu badanych materiałów. W obszarze tych badań określono podstawowe parametry związane z granicą wykrywalności i oznaczalności, zakresu pomiarowego, powtarzalności i poprawności oznaczeń związków *BTEX* i *WWA*. Niepewność pomiaru wynika z tego, że zawsze jest on niedokładny, co wynika nie tylko z

niedoskonałości aparatury i zmysłów obserwatora, ale jest nieodłączną cechą takiej operacji. Określono niepewność pomiaru typu A, z estymatorem niepewności pomiarowej w postaci odchylenia standardowego średniej.

Do tej części pracy pragną przedstawić następujące uwagi.

1. Niektóre stwierdzenia podane w tezach wydają się być oczywiste. Zatem, celowym byłoby ograniczenie zakresu tematycznego przedstawionych tez, bez negatywnego wpływu na ich wartość merytoryczną.
2. W 1 celu pracy należało podać uzasadnienie dlaczego zastosowano zakres temperatury od 500^o i ograniczono do 1300^oC.
3. W zakresie pracy Doktorant powołuje się na stosowanie zasad zielonej chemii („*green chemistry*”), nie podając które z 12 zasad zostały szczególnie eksponowane w omawianej rozprawie doktorskiej.
4. Nie opisano metodyki sporządzania masy odlewniczej (formierskiej lub rdzeniowej), a szczególnie składu mas *MT1* do *MT4*, warunków ich utwardzania oraz czasu liczonego od wykonania masy, po którym pobierano próbki do badań. Jest to istotne, ponieważ krzywa kinetyki utwardzania mas chemoutwardzalnych ma charakter asymptoty poziomej prawostronnej, dla której $\lim f(\tau) = R$ przy τ zmierzającym do $+\infty$ gdzie τ jest czasem utwardzania masy, a R jednym z parametrów jej wytrzymałości mechanicznej. Również brak danych dotyczących rodzaju oraz właściwości fizykochemicznych stosowanej osnowy ziarnowej.
5. Dlaczego podano wyniki badań dotyczących dynamiki wydzielen *BTEX* i *WWA* tylko z zestawu 1 (tabela 13 oraz tabela 24 do 27 oraz rysunki 31 do 34), pomijając zestawy 2, 3 i 4.
6. Do oceny właściwości mechanicznych i technologicznych Doktorant stosuje pojęcia określane za pomocą miary liniowej

