

Katowice, 10 kwietnia 2019 r.

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk
Główny Instytut Górnictwa
Plac Gwarków 1
40-166 Katowice

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Śpiewak
zatytułowanej

WPŁYW DODATKÓW KATALITYCZNYCH NA PROCES CIŚNIENIOWEGO ZGAZOWANIA WĘGLA

opracowana dla Rady Wydziału Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej na podstawie uchwały z dnia 28 lutego 2019 r.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy

1.1 Uwagi ogólne

Rozprawa liczy 197 stron i choć obszerna jest łatwa w odbiorze, bo jest bardzo dobrze zaplanowana i zrealizowana. Dysertacja napisana jest po angielsku, składa się z dziesięciu rozdziałów, z których ostatnim jest rozdział zatytułowany Wnioski (Conclusion). Po rozdziale Wnioski umieszczono spis rysunków i spis tabel. W pracy przedstawiono 70 rysunków i 32 tabele.

Na końcu rozprawy zamieszczono literaturę składającą się z 191 pozycji. Rozprawa została przygotowana pod kierunkiem promotora Pana dr hab. Stanisława Porady, prof. nadzw. AGH.

1.2. Teza pracy

Tezę pracy Doktorantka formułuje następująco:

Dodatek kationów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych wpływa na prędkość reakcji zgazowania, na uzyskany stopień konwersji jak również na skład gazów powstałych podczas ciśnieniowego zgazowania parą wodną węgla z kop. Janina.

Doktorantka przedstawia również sześć celów szczegółowych pracy, które są zrealizowane w poszczególnych rozdziałach części doświadczalnej.

Uważam, że teza pracy jest postawiona trafnie i jest ważna dla lepszego zrozumienia procesów zachodzących w trakcie katalitycznego zgazowania węgla parą wodną. Cele szczegółowe natomiast dobrze dopełniają tezę i obrazują poszczególne fragmenty zagadnienia wpływające na zrozumienie całego procesu katalitycznego zgazowania węgla.

1.3. Zawartość rozprawy

We Wstępie do pracy Doktorantka przedstawia znaczenie węgla w energetyce światowej, rolę i przyczynę obecnego silnego rozwoju technologii zgazowania węgla w świecie oraz wyjaśnia powód podjęcia się realizacji tematu dysertacji.

W części teoretycznej pracy, która składa się z trzech rozdziałów, Autorka omawia następujące zagadnienia:

Przedstawia podstawy teoretyczne procesu zgazowania węgla to jest termodynamikę i kinetykę procesu. Dalej prezentuje rozwiązania technologiczne zgazowania węgla i charakteryzuje najważniejsze stosowane obecnie w przemyśle technologie.

Następnie omawia kinetykę reakcji zgazowania i wpływ czynników technologicznych i surowcowych na kinetykę procesu zgazowania węgla.

W trzecim rozdziale części teoretycznej omawia procesy katalitycznego zgazowania węgla ujmując tutaj zagadnienia dotyczące doboru katalizatorów do procesu, mechanizmu ich działania i wpływu katalizatorów na kinetykę procesu.

Wszystkie te trzy grupy zagadnień omówione w poszczególnych rozdziałach są ważne dla zrozumienia w pełni treści pracy i są opisane w sposób ciekawy i dojrzały.

Ta część pracy jest dostatecznie obszerna, a Autorka powołuje się na ogół na najnowsze wyniki badań. Około 70-75% cytowanej literatury pochodzi z ostatnich 10

lat, a cytowane prace starsze są to podstawowe pozycje literaturowe dotyczące zagadnień kinetyki reakcji, katalizy oraz katalitycznego zgazowania węgla.

W kolejnym rozdziale, to jest rozdziale 4, Doktorantka prezentuje przedstawioną już tezę i cele pracy oraz omawia jej zakres.

W części eksperymentalnej pracy w rozdziale 5, Autorka opisuje materiały stosowane w badaniach i podaje ich charakterystykę, przedstawia sposób przygotowania próbek z nanoszonymi katalizatorami oraz prezentuje wykorzystywane w badaniach stanowisko badawcze. Dalej przedstawia metodykę badań oraz warunki pomiarowe jak również sposób wyznaczania i obliczania poszczególnych parametrów procesu. Rozdział ten napisany jest bardzo dobrze i w zrozumiały sposób przedstawia to, co i w jaki sposób zostało zrealizowane. Dobrze i czytelnie opisane są próbki przygotowane do badań.

Główna część pracy eksperymentalnej została przedstawiona w czterech rozdziałach ponumerowanych od 6 do 9. W rozdziale 6 Autorka pokazuje wyniki eksperymentów zgazowania węgla z kopalni Janina w parze wodnej bez udziału katalizatora, które to wyniki są bazą odniesienia dla eksperymentów przeprowadzonych z zastosowaniem katalizatorów. W rozdziale 7 przedstawione są wyniki badań zgazowania węgla przy udziale pojedynczego katalizatora, a w rozdziale 8 przedstawione są wyniki badań zgazowania węgla z udziałem katalizatora, który składa się z kombinacji dwóch lub trzech metali. W kolejnym rozdziale 9, Doktorantka porównuje wpływ na proces zgazowania węgla katalizatora składającego się z jednego metalu z katalizatorem będącym kombinacją dwóch lub trzech metali. Wszystkie cztery rozdziały są przedstawione czytelnie w oparciu o bogatą ilustrację graficzną, a każdy z nich kończy się podsumowaniem.

W ostatnim, 10 rozdziale zatytułowanym Podsumowanie, Doktorantka przedstawia zwięzłe, czterostronicowe omówienie najważniejszych rezultatów wynikających z realizacji pracy i udowadnia prawdziwość postawionej tezy. Pokazuje jednocześnie, że cel pracy został osiągnięty.

2. Analiza wypełnienia wymagań ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki

2.1. Oryginalność rozwiązania zagadnienia naukowego

Wybór tematu dysertacji jest z pewnością trafny, gdyż pomimo opracowań dotyczących zgazowania węgla bez obecności katalizatora, ciągle brakuje nam wiedzy na temat zachowania się polskich węgli w określonych parametrach technologicznych procesu w obecności katalizatora. Również trafny jest wybór materiału do badań, bo jak zostało powiedziane w pracy, udokumentowane zasoby węgla kamiennego wydobywanego w kopalni Janina sięgają 841 mln ton, to jest na tyle dużo by warto było opracowywać technologię zgazowania dla tego szczególnego węgla. W ogólnej opinii, powstałej w wyniku wcześniejszych prac, jest to węgiel, który ze wszystkich polskich węgli najbardziej nadaje się do zgazowania. W ostatnich miesiącach słyszy się o pracach wstępnych mających na celu doprowadzenie do budowy instalacji zgazowania węgla w Polsce zatem wiedza pokazana w tej pracy może ułatwić decyzję dotyczącą wyboru surowca dla takiej instalacji.

W pracy przeprowadzono ciekawą i oryginalną serię eksperymentów dotyczących wpływu obecności katalizatora na reaktywność i kinetykę reakcji zgazowania węgla z ZG Janina. Katalizatory zostały dobrane w sposób pozwalający na ocenę zarówno ilościową jak i jakościową wpływu poszczególnych metali tj. potasu, sodu i wapnia na przebieg procesu zgazowania przy użyciu pary wodnej jako czynnika zgazowującego. Znajomość oddziaływania katalitycznego wybranych metali może pozwolić na opracowanie efektywnego procesu technologicznego zgazowania węgla w złożu fluidalnym, w temperaturze poniżej 1000°C.

Drugie ważne zagadnienie jakie analizowała Doktorantka to określenie różnic pomiędzy przebiegiem procesu w obecności katalizatorów występujących w postaci jednego metalu z katalizatorem będącym kombinacją dwóch lub trzech metali.

Badania te pokazują jakie warto stosować ilości metali katalizujących reakcję zgazowania i które z wytypowanych do badań metali są najbardziej aktywne w badanym procesie.

Również dogłębna interpretacja wyników zasługuje na podkreślenie i uwagę oraz to, że Doktorantka przeprowadziła skrupulatną korelację mierzonych wartości.

Wnioski wyciągnięte z pracy są interesujące, oryginalne i być może nadadzą się też do praktycznego wykorzystania. Dotyczy to zarówno wniosków o wykorzystaniu katalitycznych właściwości poszczególnych metali dodawanych do zgazowywanego

węgla jak również wniosków mówiących o ilościowych zależnościach pomiędzy dodawanym katalizatorem, a przebiegiem procesu zgazowania.

2.2. Wykazanie ogólnej wiedzy teoretycznej doktoranta

Doktorantka wykazuje się w pracy wiedzą w zakresie kinetyki i termodynamiki chemicznej, przetwórstwa węgla, w tym procesów pirolizy i zgazowania oraz zgazowania z udziałem katalizatorów. Wykazuje szeroką wiedzę w zakresie technologii chemicznej, inżynierii chemicznej i inżynierii procesowej, oraz znajomość technologii zgazowania węgla.

W części teoretycznej pracy Doktorantka skorzystała z obszernej i aktualnej literatury przedmiotu. W tej części pracy przedstawiła wszelkie informacje dotyczące przebiegu zjawisk omawianych w prezentowanej pracy. Dobór literatury jest właściwy i świadczy o bardzo dobrym rozpoznaniu podstaw teoretycznych badanego zagadnienia i umiejętności prowadzenia dogłębnych studiów literaturowych. Uważam, że przegląd literaturowy przeprowadzony jest bardzo dobrze.

2.3. Umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

W części eksperymentalnej pracy Doktorantka wykazuje bardzo dobre opanowanie warsztatu badawczego. Metodyka prowadzenia eksperymentów jest wybrana prawidłowo i adekwatnie do zaplanowanych celów. Doktorantka zaplanowała eksperymenty tak by zrealizować cel pracy i udowodnić postawioną tezę, a jednocześnie nie wykonać nadmiernej ich liczby. Doktorantka przeprowadziła analizę wyników badań z zastosowaniem metod statystyki.

Wnioski wynikające z prowadzonych eksperymentów zostały sformułowane prawidłowo.

3. Uwagi krytyczne i pytania

- a) Na str. 65 jest błąd w numeracji rysunku, powinno być Fig.3.4. Podobnie na str. 90 powinno być Figures 6.2-6.5. Dalszy drobny błąd w numerowaniu wystąpił na str. 121 GM, grain model Eq. 2.35, a powinno być 2.22 i 2.23 oraz na tej

samej stronie RPM, Random pore model, Eq. 2.39, a powinno być 2.26 i 2.27. Numeracja tych równań również w innych miejscach pracy jest podana niewłaściwie.

- b) Wszystkie rysunki, za wyjątkiem rys. 7.3 i 7.4, przedstawione są bardzo czytelnie, natomiast na tych dwóch rysunkach wyniki można lepiej przedstawić poprzez albo przedzielenie osi y albo pominięcie wyników z etapu pirolizy. W obecnej formie te dwa wymienione rysunki są mało czytelne.
- c) W rozdziale 7 opisane są próby zgazowania przy użyciu katalizatora w formie pojedynczego metalu tj. potasu, sodu lub wapnia i wyniki są podawane właśnie w takiej kolejności. Natomiast od str. 107 do str. 114, w rozdziale 7.3 wyniki podawane są w kolejności sól, potas i wapń co trochę czytelnikowi zaburza odbiór. Proponuję to ujednoczyć w całej pracy.
- d) Brakuje też w pracy dokładniejszego opisu sposobu nanoszenia katalizatora na próbki węgla. Nie ma takich danych jak czas zanurzenia próbek w roztworach, temperatura roztworów, sposób odsączenia osadów. W szczególności brakuje opisu w jaki sposób preparowane były próbki trójskładnikowe?
- e) Proszę o komentarz do podsumowania końcowego rozdziału 7 ze str. 136. Pisze tam Pani, że najbardziej wydajny ze wszystkich dodatków jest katalizator CS-1-Na(3), a dalej, że najbardziej aktywne są katalizatory naniesione na próbki CS-1K(5) i CS-1Ca(5).
- f) W podsumowaniu rozdziału 8 na str. 164 jest stwierdzenie, że w wyższych temperaturach zgazowania, powyżej 900°C, obecność katalizatora nie poprawia efektywności procesu, a nawet ma ujemny wpływ na ten proces. Proszę o próbę interpretacji tego zjawiska. Czym to może być spowodowane?

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań istotnego zagadnienia naukowego w zakresie przetwórstwa węgla.

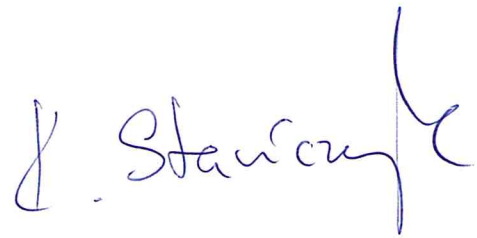
Założone na wstępie cele pracy zostały osiągnięte, a teza pracy została udowodniona.

Doktorantka wykazała się odpowiednimi kwalifikacjami i bardzo dobrym przygotowaniem do prowadzenia pracy naukowej.

Przedstawione tu nieliczne krytyczne uwagi, nie mają żadnego wpływu na ogólną pozytywną ocenę pracy.

5. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Śpiewak spełnia wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony pracy.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "J. Stawczyk". The signature is written in a cursive style with a long, vertical flourish extending upwards from the end.

