

dr hab. Stanisław Porada, prof. nadzw.

Kraków, 09.09.2019 r.

Wydział Energetyki i Paliw

Akademia Górniczo-Hutnicza

im. Stanisława Staszica

e-mail: porada@agh.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Martynty Tomaszewicz p.t.:

**„Badania nad przebiegiem reakcji zgazowania paliw stałych w reakcji
Boudouarda-Bella”**

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Martynty Tomaszewicz opracowana została na podstawie uchwały Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z dnia 15 maja 2019 r.

Recenzja zawiera następujące punkty:

1. ogólną charakterystykę rozprawy,
2. charakterystykę tematu oraz celu pracy,
3. ocenę rozwiązania przez Autorkę problemu naukowego,
4. uwagi i kwestie dyskusyjne,
5. ocenę rozprawy doktorskiej,
6. wnioski końcowe.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana praca, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski została zredagowana w sposób klasyczny i obejmuje 194 stron tekstu zasadniczego oraz 28 stron załączników. Podzielona jest na 9 rozdziałów nie licząc spisu treści, wykazu ważniejszych oznaczeń, wykazu cytowanej literatury oraz wspomnianych załączników. W rozprawie Autorka zawarła w sumie 134 rysunków, 49 tabel oraz 95 formuł matematycznych. W rozprawie cytuje 105 pozycji literaturowych – są to

głównie artykuły w krajowych i zagranicznych czasopismach naukowych, materiały konferencyjne a także kilka pozycji książkowych i monograficznych.

W **Rozdziale 1** p.t.: „Wprowadzenie” Autorka przedstawiła znaczenie reakcji Boudouarda-Bella w procesach zgazowania węgla.

W **Rozdziale 2** zatytułowanym: „Przegląd literatury”, liczącym 48 stron i podzielonym na 6 podrozdziałów, Autorka omówiła aspekty termodynamiczne reakcji Boudouarda-Bella, przebieg procesu zgazowania węgla ze szczególnym uwzględnieniem procesu ciśnieniowego zgazowania węgla w cyrkulującym złożu fluidalnym z wykorzystaniem ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego, entalpię tworzenia węgla w odniesieniu do ich stopnia metamorfizmu oraz wpływ warunków pirolizy węgla na zdolność reakcyjną karbonizatów. Dokonano również analizy właściwości paliwa stałego związanych ze stopniem metamorfizmu i ich wpływ na zdolność reakcyjną. Istotną częścią tego rozdziału jest przedstawienie kinetyki reakcji zgazowania oraz krytyczne omówienie szeregu modeli stosowanych w literaturze do opisu kinetyki reakcji zgazowania przebiegających w warunkach izotermicznych. Omawiane w części literaturowej zagadnienia, ich wybór i kolejność przedstawiania są logiczną całością i w efekcie stanowią bazę do przedstawionych w pracy badań oraz interpretacji i dyskusji uzyskanych wyników.

W **Rozdziale 3** zatytułowanym: „Cel pracy”: Autorka sformułowała cele swej pracy, tj.:

- Określenie najbardziej prawdopodobnego przebiegu i tym samym mechanizmu reakcji Boudouarda-Bella z udziałem karbonizatów węglowych, poddawanych zgazowaniu w atmosferze ditlenku węgla w warunkach termiczno-ciśnieniowych oraz identyfikacja czynników, które determinują wyznaczony mechanizm reakcji.

Rozdział 4 zatytułowany: „Część eksperymentalna” jest według mnie trochę nieszczęśliwie nazwany, bowiem może sugerować, że następne rozdziały 5 i 6 nie przedstawiają wyników badań eksperymentalnych. Część eksperymentalną Doktorantka bowiem podzieliła na dwa fragmenty. W pierwszym opisała wyniki badań wcześniej opisanych w cyklu swoich publikacji a w drugim prezentuje uzupełniające badania, których celem była odpowiedź na pytania i problemy wynikające ze szczegółowej analizy wcześniej uzyskanych wyników. W rozdziale 4

zdefiniowano więc kluczowe zagadnienia dla przebiegu reakcji Boudouarda-Bella, przedstawiono próbki będące przedmiotem badań, podjęto próby określenia wpływu ciśnienia w odniesieniu do termodynamiki reakcji oraz opisano badania mechanizmu reakcji w oparciu o najczęściej wykorzystywane modele kinetyczne. Założeniem Doktorantki było by badane paliwa reprezentowały jak najbardziej zróżnicowany zakres stopnia metamorfizmu, dlatego też podmiotem badań w ramach recenzowanej pracy była grupa aż 11 próbek karbonizatów, otrzymanych przez odgazowanie węgla brunatnych, kamiennych i węgla koksującego. Węgłe odgazowano w powtarzalnych warunkach, a uzyskane karbonizaty poddano bardzo szczegółowym badaniom w zakresie charakterystyki struktury, zarówno w zakresie przybliżonej budowy chemicznej, jak i morfologii porów. W tym celu wykorzystano kilka technik analitycznych, m.in. proszkową dyfrakcję rentgenowską, XRD, spektroskopię Ramana, sorpcję fizyczną N₂ w 77 K i CO₂ w 273 K, jak również porozymetrię rtęciową.

W **Rozdziale 5** zatytułowanym „Wpływ stopnia metamorfizmu węgla na parametry struktury ich karbonizatów węglowych” dokonano próby powiązania wybranych parametrów opisujących strukturę karbonizatów ze stopniem metamorfizmu wyjściowych węgla wyrażonym przy pomocy entalpii tworzenia. W oparciu o uzyskane wyniki Doktorantka stwierdziła, że zarówno parametry związane z budową struktury chemicznej, jak i porowatej karbonizatów można z powodzeniem powiązać ze stopniem uwęglenia, reprezentowanym przez entalpię tworzenia węgla macierzystego. Oznaczało to tym samym, że w powtarzalnych warunkach procesu odgazowania, otrzymuje się karbonizat, którego wypadkowa struktura, determinowana jest tylko potencjałem termodynamicznym węgla macierzystego, wyrażonym przez entalpię tworzenia.

W **Rozdziale 6**, kluczowym i najobszerniejszym, przedstawiono wyniki badań przebiegu reakcji Boudouarda-Bella w warunkach termiczno-ciśnieniowych. Badania te były zrealizowane dla 11 karbonizatów, w temperaturach 900, 925, 950 °C i przy ciśnieniach 2,11 i 21 bar. Taki wybór warunków realizacji pomiarów jest słuszny i odpowiada warunkom realizacji przemysłowych procesów w reaktorach fluidalnych. Badania opisane w tym rozdziale dotyczyły przebiegu reakcji obserwowanej w fazie gazowej, powiązania zależności postępu reakcji wg fazy gazowej i fazy stałej oraz

modelowania kinetyki zmian w fazie stałej. Zmiany pozornej szybkości reakcji oraz konwersję pierwiastka węgla w czasie wyznaczono w oparciu o model bilansowy, który z powodzeniem zwalidowano, potwierdzając powiązanie ze sobą zmian w fazie gazowej i stałej. Uzyskane zależności ujawniły występowanie m.in. maksimum szybkości reakcji a także wpływ stopnia metamorfizmu na przebieg reakcji. Doktorantka stwierdziła, że wraz z rosnącym ciśnieniem maleje wpływ temperatury na szybkość reakcji, tym intensywniej, im niżej sklasyfikowany pod kątem termodynamicznym jest badany karbonizat. Ponadto udowodniła, że niezależnie od zastosowanego ciśnienia i temperatury reakcji, o reakcyjności danego karbonizatu decyduje entalpia tworzenia macierzystego węgla, a sama reakcyjność jest tym większa im niższy jest potencjał termodynamiczny danego paliwa.

W dalszej części pracy, w oparciu o uzyskane wyniki, Doktorantka uznała, że najbardziej prawdopodobnym mechanizmem reakcji, jest mechanizm wg modelu losowego poru (RPM), który uwzględnia zmiany w budowie struktury porowatej występujące w trakcie reakcji i przypisuje im bezpośredni wpływ na zmiany szybkości reakcji. Model ten stanowił w efekcie podstawę do opracowania algorytmu obliczeniowego, który opracowano osobno dla karbonizatów z węgli kamiennych i brunatnych, uwzględniając w nim wpływ tylko 3 parametrów, tj. entalpii tworzenia węgla macierzystego oraz ciśnienia i temperatury procesu.

Rozdział 7 pt.: „Podsumowanie wyników” zawiera podsumowanie przeprowadzonych badań.

Rozdział 8 zawiera wnioski końcowe, należycie udokumentowane i prawidłowo sformułowane. Autorka m.in. podkreśliła:

- Z punktu widzenia klasyfikacji węgli jako surowców do procesów technologicznych, entalpia tworzenia węgla, którą należy traktować jako wyznacznik potencjału termodynamicznego, lepiej odzwierciedla ich stopień metamorfizmu niż przypadkowa średnia refleksyjność wityrynytu/huminitu, którą wykorzystuje się najczęściej do tego celu.
- Z uwagi na fakt że opis kinetyki powstawania CO w fazie gazowej jest utrudniony, m.in. ze względu na jej skomplikowany mechanizm od strony molekularnej, do opisu przebiegu reakcji Boudouarda-Bella z udziałem

karbonizatów węglowych wygodniej jest stosować modele opisujące zmiany w fazie stałej.

- Biorąc pod uwagę zmiany szybkości konwersji pierwiastka węgla (faza stała), jak również obserwowane efekty strukturalne, można jednoznacznie stwierdzić, że reakcja Boudouarda-Bella biegnie zgodnie z mechanizmem wg modelu losowego poru (RPM).
- Czynniki determinującymi przebieg reakcji Boudouarda-Bella karbonizatów węglowych są: stopień metamorfizmu macierzystego węgla (reprezentowany przez jego entalpię tworzenia), odpowiadająca mu struktura karbonizatu, oraz temperatura (w badanym zakresie 900-975°C) i ciśnienie reakcji (w badanym zakresie od 0,2 do 2,1 MPa). Wpływ ciśnienia jest jednak zróżnicowany i zależy od stopnia metamorfizmu macierzystego węgla.
- Możliwe jest opracowanie algorytmu obliczeniowego, pozwalającego na względnie dokładne prognozowanie zmian szybkości reakcji Boudouarda-Bella z udziałem karbonizatów, opartego jedynie o entalpię tworzenia macierzystego węgla.

W Załącznikach Autorka zamieściła:

- Wyniki modelowania kinetycznych zmian w fazie stałej
- Wyniki modelowania wpływu zwiększonego ciśnienia przy pomocy równania Langmuira-Hinshelwooda

2. Charakterystyka tematu oraz celu pracy

Ze względu na specyficzne uwarunkowania surowcowe w Polsce tj. stosunkowo wysokie zasoby węgla oraz ograniczoną dostępność gazu ziemnego i ropy naftowej, strategiczne znaczenie może zyskać węgiel jako surowiec do produkcji gazu syntezowego na drodze jego zgazowania. W ostatnich latach pojawiły się doniesienia o korzystnym wpływie dodatku ditlenku węgla do mieszaniny zgazowującej, tj. większego wykorzystania reakcji Boudouarda-Bella w tych procesach. Pomimo upływu ponad 150 lat od pierwszych wzmianek o przebiegu tej reakcji, jak również pojawieniu się na przestrzeni tych lat olbrzymiej ilości prac

traktujących o jej mechanizmie, kinetyce, jak również czynnikach determinujących jej przebieg, nie ustalono do tej pory ostatecznego modelu jej przebiegu.

Temat pracy doktorskiej mgr inż. Martynty Tomaszewicz „*Badania nad przebiegiem reakcji zgazowania paliw stałych w reakcji Boudouarda-Bella*” jest odpowiedzią na te wyzwania i jednocześnie porusza zagadnienia bardzo interesujące z poznawczego punktu widzenia.

Podstawowymi celami Autorki było:

- Ustalenie przebiegi i mechanizmu reakcji B-B w oparciu o zwalidowane równanie bilansowe, korelujące ze sobą zarówno zmiany w fazie gazowej jak i stałej
- Klasyfikacja paliw w oparciu o ich reakcyjność w warunkach pozwalających na faworyzowanie reakcji B-B w docelowym układzie technologicznym (reaktor fluidalny z cyrkulującym złożem – temperatura w zakresie 900-950 °C, ciśnienie podwyższone do maks. 2,1 MPa)
- Określenie czynników determinujących mechanizm reakcji, i tym samym jej kinetykę
- Opracowanie algorytmu prognozującego zdolność reakcyjną w oparciu o podstawowe właściwości paliwa

Zdefiniowany przez Autorkę cel rozprawy jak też wynikające z niego zadania badawcze nie budzą zastrzeżeń a zastosowana metodyka stanowi jej oryginalne podejście do rozpatrywanego problemu naukowego. Stanowi to zarazem wkład Autorki w rozwój dyscypliny naukowej, której poświęcona jest rozprawa doktorska. Przedstawione w rozprawie zagadnienia naukowe sprecyzowane zostały w sposób zrozumiały, poddane krytycznej analizie a sformułowane na tej podstawie wnioski posiadają istotny walor poznawczy a także aplikacyjny.

3. Ocena rozwiązania przez Autorkę problemu naukowego

Problem naukowy został zdefiniowany przez Autorkę rozprawy w rozdziale 4.1.5 sposób jego rozwiązania w rozdziale 4.2, natomiast uzyskane wyniki i ich interpretacja przedstawione zostały w rozdziałach 5 i 6.

Dla potrzeb realizacji postawionych celów Autorka wykorzystwała unikatową instalację do oznaczania reakcyjności paliw względem ditlenku węgla pod zwiększonym ciśnieniem.

Taki wybór należy uznać za właściwy dla realizacji założonych w pracy celów.

Do oryginalnych osiągnięć Autorki należy zaliczyć:

1. Ustalenie, że z punktu widzenia klasyfikacji węgla jako surowców do procesów technologicznych, entalpia tworzenia węgla, którą należy traktować jako wyznacznik potencjału termodynamicznego, lepiej odzwierciedla ich stopień metamorfizmu niż przypadkowa średnia refleksyjność wityrynytu/huminitu, którą wykorzystuje się najczęściej do tego celu.
2. Jednoznaczne stwierdzenie, że reakcja Boudouarda-Bella biegnie zgodnie z mechanizmem wg modelu losowego poru (RPM).
3. Opracowanie algorytmu obliczeniowego, pozwalającego na względnie dokładne prognozowanie zmian szybkości reakcji Boudouarda-Bella z udziałem karbonizatów, opartego jedynie o entalpię tworzenia macierzystego węgla.

4. Uwagi i kwestie dyskusyjne

Uwagi dotyczące recenzowanej rozprawy podzielono na dwie grupy, tj. uwagi merytoryczne i kwestie dyskusyjne oraz uwagi szczegółowe. Te ostatnie, dotyczące drobnych niejasności i pomyłek jak też nielicznych błędów edytorsko-redakcyjnych nie wymagają ustosunkowania się Autorki. Uwagi te mogą być natomiast przydatne Autorce w przypadku przyszłej publikacji wyników pracy.

Uwagi merytoryczne i kwestie dyskusyjne

1. W jakie temperaturze były uzyskiwane badane karbonizaty? W tekście rozprawy brak informacji na ten temat; jedynie na podstawie rysunku 46 można przypuszczać, że była to temperatura 1000 °C.
2. Dlaczego takie różnice w wartościach współczynnika strukturalnego modelu losowego poru (RPM) zamieszczonych w tabeli 32 na str. 146
3. Na czym polegała „losowość” wyboru próbek karbonizatów do walidacji opracowanego algorytmu uwzględniającego wpływ entalpii tworzenia i temperatury reakcji na jej szybkość. Czy do walidacji nie można było uwzględnić większej ilości próbek?

4. Proszę o ustosunkowanie się do zagadnienia wpływu ilości i składu substancji mineralnej w węglu i karbonizatach na przebieg reakcji Boudouarda-Bella.
5. Czy opracowane modele kinetyczne jak również modele prognostyczne można wykorzystać do zgazowania karbonizatów uzyskiwanych w niższych temperaturach?
6. Czy opracowane modele prognostyczne próbowano wykorzystać do oceny przebiegu procesu na instalacji pilotowej IChPW?
7. S. 30 reakcja węgla z parą wodną to nie WGS (Water Gas Shift - reakcja konwersji CO parą wodną)
8. S. 31 i 32 zamiast sformułowania „części lotne” w tym przypadku należy użyć wyrażenia „substancje lotne”
9. Niewłaściwe opisy krzywych na rys. 37; krzywa 2 dotyczy nie karbonizatu ale węgla Pittsburgh HVab, ponadto do opisu karbonizatów lepiej używać nazwy węgla z którego były otrzymane niż nazwy firmy – co prawda na oryginalnym rysunku takie podpisy są użyte, ale na poprzedniej stronie publikacji jest dokładny opis tych karbonizatów.

Uwagi szczegółowe

- 1) Strona 47: odwołanie do niewłaściwego rysunku – powinno być nie rys. 25 lecz rys. 27
- 2) Strona 48: odwołanie do niewłaściwego rysunku – powinno być nie rys. 27 lecz rys. 29
- 3) Strona 56: odwołanie do niewłaściwego rysunku – powinno być nie rys. 32 lecz rys. 34
- 4) Strona 79: odwołanie do niewłaściwego rysunku – powinno być nie rys. 47 lecz rys. 46
- 5) Strona 156: odwołanie do niewłaściwego rysunku – powinno być nie rys. 115 lecz rys. 120
- 6) Strona 156: odwołanie do niewłaściwej tabeli – powinno być nie tabela 42 lecz tabela 39
- 7) Strona 165: odwołanie do niewłaściwego rysunku – powinno być nie rys. 12 a i b lecz rys. 125 a i b

- 8) Strona 167: odwołanie do niewłaściwej tabeli – powinno być nie tabela 48 lecz tabela 45
- 9) Strona 179: odwołanie do niewłaściwego rysunku – powinno być nie rys. 126 lecz rys. 133.

Przedstawione uwagi nie wpływają na ogólnie bardzo wysoką ocenę merytorycznej wartości recenzowanej pracy a także jej edytorskiej strony ani też nie umniejszają osiągnięć jej Autorki.

5. Ocena rozprawy doktorskiej

Po zapoznaniu się z treścią recenzowanej rozprawy stwierdzam, iż jej Autorka w sposób prawidłowy i zrozumiały sformułowała cel pracy, opracowała niezbędną dla jego osiągnięcia metodykę analityczną, przy pomocy której rozwiązała postawione przed nią zadanie w sposób nie budzący zastrzeżeń. Wykorzystała w tym celu właściwie dobrane metody naukowe. Autorka osiągnęła więc zamierzony cel naukowy.

Zakres wiedzy Autorki jak też jej dogłębność w zakresie dyscypliny naukowej, której dotyczy recenzowana praca należy uznać jako wysoki zarówno w obszarze teorii jak też aplikacji. Na szczególne podkreślenie zasługuje bogaty zasób wiedzy w zakresie procesów zgazowania a w szczególności kinetyki i mechanizmu reakcji Boudouarda-Bella. Należy zwrócić również uwagę na biegłość Autorki w doborze materiału, zaplanowaniu eksperymentu oraz analizie uzyskanych wyników, całość wskazuje na ponadprzeciętną dojrzałość naukową Doktorantki.

Autorka rozprawy wykazała także, że posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych jak również opanowała technikę prezentacji wyników badań oraz pisania prac naukowych.

6. Wnioski końcowe

Rozprawa doktorska mgr inż. Martynty Tomaszewicz p.t.: „*Badania nad przebiegiem reakcji zgazowania paliw stałych w reakcji Boudouarda-Bella*” **spełnia ustawowe wymagania dotyczące rozpraw doktorskich** zawarte w art. 13 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r.

(Dz.U. Nr 65, poz.595 z późniejszymi zmianami). Stanowi bowiem oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z powyższym **wniosuję o dopuszczenie mgr inż. Martyny Tomaszewicz do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.**

Jednocześnie biorąc pod uwagę szeroki zakres i stopień trudności wykonanych badań oraz istotny wkład uzyskanych wyników do wiedzy z zakresu kinetyki i mechanizmu reakcji Boudouarda-Bella a ponadto duży dorobek publikacyjny Autorki, wniosuję o wyróżnienie pracy.



.....