

Prof. dr hab. Krzysztof Warmuziński
Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

17 sierpnia 2016

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Dudzińskiej *Badania sorpcji i desorpcji wybranych węglowodorów nienasyconych na węglach kamiennych w aspekcie zagrożenia pożarami endogenicznymi*

Ocena rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Dudzińskiej dotyczy ważnego praktycznie problemu – relacji między właściwościami sorpcyjnymi węgla w odniesieniu do etylenu, propylenu i acetyleny a wskaźnikami pożarowymi, wyznaczanymi w oparciu o stężenia tych węglowodorów w powietrzu kopalnianym. Wskaźniki powyższe umożliwiają z kolei ocenę stopnia zagrożenia wynikającego z samozagrzewania i, w konsekwencji, samozapłonu węgla.

Rozprawa składa się z dwu podstawowych części, zawartych w rozdziałach 3 i 4. Rozdział 3 ma charakter przeglądowo-teoretyczny, ze stosunkowo niewielkim udziałem prac własnych doktorantki. Rozdział ten jest jednak bardzo dobrym wprowadzeniem do zagadnień stanowiących istotę dysertacji. Mgr Agnieszka Dudzińska, podsumowując stan wiedzy, omawia proces samozagrzewania, dokonuje analizy relacji między parametrami węgla (morfologicznymi i

fizykochemicznymi) oraz sposobem eksploatacji a procesem samozagrzewania, oraz przedstawia metody oceny ryzyka związanego z pożarami endogenicznymi. Kolejne fragmenty rozdziału 3 zawierają opis budowy węgla kamiennego, omówienie związku między właściwościami węgla i stopniem jego rozdrobnienia a procesem sorpcji oraz przegląd badań sorpcyjnych.

Podstawowym wnioskiem tej części rozprawy jest stwierdzenie, że brak jest obszernych badań dotyczących sorpcji węglowodorów nienasyconych (między innymi etylenu, propylenu i acetylenu). Opierając się na własnych pracach doktorantka stwierdza jednocześnie, że węglowodory te adsorbowane są przez węgiel kamienny w znaczących ilościach. Prowadzi to do obniżenia ich stężeń w atmosferze kopalnianej, a tym samym niedoszacowania stopnia zagrożenia pożarowego. Ilościowe ujęcie tego niedoszacowania, oparte na stopniu adsorpcji wybranych węglowodorów nienasyconych jest zasadniczym celem pracy.

Istotnym fragmentem rozprawy jest rozdział 4, oparty w przeważającej mierze na własnych badaniach autorki i zawierający szczegółowy opis metod i procedur służących realizacji sformułowanych wcześniej celów. Pomiar adsorpcji i desorpcji etylenu, propylenu i acetylenu umożliwiły wyciągnięcie szeregu istotnych wniosków. Mgr Agnieszka Dudzińska stwierdza między innymi, że objętości adsorbowanych gazów pozostają w wyraźnym związku z właściwościami fizykochemicznymi węgla oraz ich strukturą. Znacząca jest przy tym ilość adsorbowanych węglowodorów nienasyconych (mierzona ich objętością w fazie gazowej). W oparciu o badania procesu desorpcji doktorantka stwierdza występowanie pętli histerezy dla wszystkich gazów i wszystkich analizowanych węgla, a także niepełną odwracalność procesu sorpcji (w skrajnych przypadkach desorpcji ulegać może znacznie mniej niż połowa fazy zaadsorbowanej).

Rozprawę zamyka rozdział 5, podsumowujący konkluzje zawarte we wcześniejszych rozdziałach. Z praktycznego punktu widzenia kluczowym wnioskiem jest stwierdzenie, że wskaźnik pożarowy powinien być dobrany stosownie do typu węgla; dla węgla o dużych pojemnościach sorpcyjnych ocena procesu samozagrzewania wyłącznie w oparciu o stężenia węglowodorów jest niewystarczająca.

Rozprawa mgr Agnieszki Dudzińskiej zawiera bogaty materiał doświadczalny, dotyczący równowag sorpcyjnych trzech węglowodorów nienasyconych (etylenu, propylenu i acetylenu) na 10 typach krajowych węgla kamiennych. Bardzo obszerna jest także lista cytowanych prac, obejmująca 172 pozycje (w tym 14 publikacji współautorstwa (13) lub autorstwa (1) doktorantki). Na podkreślenie zasługuje także trafny wybór obszaru badawczego, związanego z minimalizacją zagrożeń pożarowych w górnictwie.

Poniżej zamieszczono uwagi dotyczące rozmaitych elementów pracy. Różnią się one stopniem szczegółowości i wynikają przede wszystkim z chęci wyjaśnienia kwestii, które z konieczności zostały potraktowane skrótowo lub całkowicie pominięte.

- (1) Pewne wątpliwości budzi aplikacyjny walor badań. Doktorantka przed właściwymi pomiarami sorpcyjnymi poddaje próbkę starannemu odgazowaniu pod próżnią w atmosferze helu (str.55, 56). Tak przygotowana próbka ma niewiele wspólnego z rzeczywistą sytuacją w złożu węgla wysyconego w znacznym stopniu innymi składnikami gazowymi (tlenem, parą wodną, metanem, ditlenkiem i tlenkiem węgla), a więc z sytuacją, kiedy mamy do czynienia z adsorpcją konkurencyjną

- (2) Przeniesienie wyników doświadczalnych na warunki rzeczywiste może również utrudniać fakt, iż ciśnienia cząstkowe badanych węglowodorów w atmosferze kopalń są na poziomie tysięcznych milibara, czyli dziesięciomilionowych części megapaskala (do setek ppm, czyli stutysięcznych części megapaskala w czasie pożaru, str.30), a więc o kilka rzędów wielkości mniejsze od najniższych ciśnień stosowanych w pracy. Sorpcja będzie więc praktycznie zerowa, a błąd pomiarowy odczytu stężenia, spowodowany przez tę sorpcję – znikomy. Cenny byłby komentarz autorki do tej kwestii, bowiem wydaje się, że w warunkach rzeczywistych (biorąc dodatkowo pod uwagę słabe właściwości sorpcyjne badanych węgli w porównaniu z klasycznymi sorbentami) wpływ sorpcji węglowodorów nienasyconych w złożu węgla będzie całkowicie do pominięcia
- (3) Nie jest jasne, dlaczego szacując porowatość cząstki doktorantka bierze pod uwagę tylko wartość epsilon dla mezo- i makroporów, skoro objętościowy udział mikroporów jest znaczący (np. dla węgla WK-9 objętość mikroporów wynosi $0.043 \text{ cm}^3/\text{g}$, a łączna objętość mezo- i makroporów tylko $0.017 \text{ cm}^3/\text{g}$; autorka podaje jednak wartość epsilon = 2.12 % (str.68), wynikającą wyłącznie z tego ostatniego typu porowatości)
- (4) Cennym uzupełnieniem badań byłyby pomiary kinetyczne. Jak zaznacza doktorantka, proces sorpcji etylenu, propylenu i acetyleny na węglach przebiega bardzo powoli (str.65, 72, 77). Kinetyka transportu tych gazów w sorbencie ma więc istotny wpływ na kształtowanie relacji adsorbat – adsorbent, szczególnie w sytuacji zagrożenia pożarowego, kiedy szybkość zmiany stężenia węglowodorów w atmosferze kopalnianej może być znaczna

- (5) Tylko częściowo można zgodzić się ze stwierdzeniem, że otwarte pętle histerezy (i histereza adsorpcja/desorpcja w ogólności) sugerują duży udział mikroporów w strukturze węgla (str.90). Oczywiście taki przebieg izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych świadczy między innymi o udziale kondensacji kapilarnej zachodzącej w mikroporach, ale nieodwracalność procesu adsorpcji (widoczna dla prawie zerowych ciśnień, rys.31 – 60) jest symptomatyczna dla chemisorpcji, związanej z nieodwracalnymi reakcjami między badanymi węglowodorami a obecnymi w węglu indywidualami chemicznymi
- (6) Podrozdziały 4.3.1.1, 4.3.2.1 i 4.3.3.1, dotyczące wpływu temperatury na wielkość sorpcji są jedynie słowną ilustracją wyników przedstawionych na wykresach. Brakuje tu nieco analizy termodynamicznej, która podniosłaby stopień ogólności tych fragmentów. W szczególności, można było podjąć próbę opisu uzyskanych izoterm stosownymi równaniami (np. zależnością Langmuira), a następnie uzależnić parametry tych równań od temperatury (np. w oparciu o proste formuły korelacyjne). Alternatywnym uogólnieniem byłoby wyrażenie izoterm poprzez krzywe charakterystyczne, które dla danej pary adsorbat-adsorbent umożliwiają opis równowagi pojedynczą krzywą (w szeregu przypadków taką pojedynczą krzywą można wykreślić także dla grupy gazów)
- (7) Oprogramowanie aparatu ASAP2010 przelicza najprawdopodobniej zaadsorbowane objętości na ściśle zdefiniowane warunki standardowe (w przeciwnym razie trudno byłoby porównywać izotermy uzyskane dla różnych temperatur). W tej sytuacji jednostki objętości (cm^3) należałoby uzupełnić stosownym indeksem (np. N)

- (8) Z punktu widzenia praktyki procesów adsorpcyjnych badane węgle nie są sorbentami w ścisłym tego słowa znaczeniu. Ich porowatość, objętość porów, powierzchnia właściwa i pojemność sorpcyjna są co najmniej o rząd wielkości mniejsze od wartości charakteryzujących np. węgle aktywne. Cenny jest więc podrozdział 4.5, w którym doktorantka analizuje błąd pomiaru pojemności sorpcyjnej dla trzech wybranych węgli. Z analizy tej wynika, że mimo niskich wartości pojemności sorpcyjnej błąd mieści się w dopuszczalnym zakresie. Nie wiadomo natomiast, jakiego gazu oraz jakich warunków ciśnienia i temperatury dotyczą przytoczone dane liczbowe. Konkluzje dotyczące błędów mogą być bowiem zupełnie inne dla najniższych stosowanych w pracy ciśnień etylenu, propylenu i acetylenu, i zupełnie odmienne dla skrajnie niskich pręžności tych gazów w warunkach rzeczywistych.

Wniosek końcowy

Przedstawiona do oceny rozprawa skonstruowana jest w sposób logiczny i konsekwentny, dowodząc sprawności eksperymentalnej i umiejętności badawczych kandydatki. Przedstawione przez mgr Agnieszkę Dudzińską wyniki dotyczące sorpcji etylenu, propylenu i acetylenu na szeregu krajowych węgli kamiennych stanowią istotne uzupełnienie zbiorów właściwości fizykochemicznych badanych typów węgli. Pewne wątpliwości budzi jedynie czysto aplikacyjny walor wyników, szczególnie w kontekście oceny zagrożenia pożarami endogenicznymi. Ta uwaga wiąże się jednak w pewnym stopniu ze specyfiką określania stężeń węglowodorów nienasyconych w kopalniach węgla kamiennego i nie obniża poznawczych walorów pracy, obejmującej nie tylko zadania pomiarowe, ale także analizę relacji między poziomem sorpcji a szeregiem parametrów fizykochemicznych i strukturalnych badanych węgli.

W tej sytuacji, zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz.595, z późn. zm.) oraz w Ustawie z dnia 27 lipca 2005 – Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz.U. Nr 164, poz.1365, z późn. zm.), bez zastrzeżeń wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Dudzińskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'A. Dudzińska', written in a cursive style.