

Prof. dr hab. inż. Nikodem Szlązak

Akademia Górniczo - Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Górnictwa i Geoinżynierii
Katedra Górnictwa Podziemnego
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. +48(0)12 617-22-46, kom.(+48 601) 439373
e-mail:szlajak@agh.edu.pl

Kraków 18.01.2019

Recenzja
rozprawy doktorskiej
mgr inż. Karoliny Wojtacha-Rychter
pt.:

”Badania sorpcji gazów z wieloskładnikowych mieszanin na węglach kamiennych”

Wstęp

Recenzowana rozprawa doktorska **mgr inż. Karoliny Wojtacha-Rychter** dotyczy problematyki sorpcji gazów z mieszanin wieloskładnikowych na węglach kamiennych podczas przepływu gazów od miejsca zagrzania do miejsca pobierania prób gazów do analizy chemicznej.

Zakres pracy obejmuje:

- charakterystykę procesu samozagrzewania węgla i metod wykrywania pożarów w kopalniach,
- omówienie dotychczasowych badań sorpcji gazów jednoskładnikowych na węglu w układzie statycznym i dynamicznym,
- badania sorpcji mieszanin gazów na węglach kamiennych i określenie parametrów wpływających na przebieg zjawiska sorpcji mieszanin wieloskładnikowych.

Praca ma charakter eksperymentalny.

Praca zawiera 170 stron maszynopisu (w tym 23 rysunki, 9 tabel i 7 załączników stanowiących opublikowane wyniki prowadzonych badań), złożona jest z pięciu rozdziałów oraz wykazu literatury zawierającego 168 pozycji. Rozprawa napisana jest zwięźle a jej redakcję, ujęcie materiału oraz szatę graficzną należy uznać jako zadawalającą.

Recenzja wykonana jest na podstawie uchwały Rady Naukowej Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach z dnia 04.01.2019r.

Treść i tytuł pracy

Ocenę stanu zagrożenia pożarem endogenicznym przeprowadza się w oparciu o poziom stężenia produktów termicznego utlenienia węgla: tlenku węgla, dwutlenku węgla, etanu, propanu, etylenu, propylenu, acetyleny oraz wodoru w powietrzu kopalnianym. Na przestrzeni ostatnich kilku lat powstało szereg publikacji wskazujących, że gazy te ulegają adsorpcji na węglu kamiennym, co w konsekwencji może prowadzić do błędnej interpretacji poziomu zagrożenia. W większości tych prac dominuje jednak jako adsorbat pojedynczy gaz lub mieszaniny dwutlenku węgla i metanu. W warunkach rzeczywistych gazy wydzielające się z ogniska pożarowego stanowią wieloskładnikową mieszaninę, której skład zmienia się w za-

leżności od temperatury zagrzewającego się węgla. W kontekście bezpieczeństwa pracy w podziemnych zakładach górniczych celowe było przeprowadzenie unikalnych w świetle dotychczasowych doniesień literaturowych badań sorpcji względem wieloskładnikowej mieszaniny gazów wydzielających się z ogniska pożarowego. Określenie wielkości zmian stężenia gazów pożarowych w wyniku przepływu przez strukturę porowatą węgla ma znaczenie aplikacyjne, gdyż zmienność ta wpływa bezpośrednio na wartości wskaźników pożarowych, które zgodnie z powszechnie przyjętą praktyką stosowane są w ocenie stopienia zaawansowania procesu samozagrzewania się węgla w podziemnych zakładach górniczych.

Doktorantka podjęła w swojej rozprawie doktorskiej problematykę sorpcji wieloskładnikowej mieszaniny gazów na węglu kamiennym.

Celem naukowym pracy, jaki postawiła przed sobą Doktorantka, jest określenie zdolności sorpcyjnych węgla kamiennych względem gazów z wieloskładnikowych mieszanin wydzielających się podczas termicznego utleniania węgla kamiennego. Natomiast celem użytkowym prowadzonych badań jest określenie możliwości zastosowania wyników badań w ocenie stopnia zagrożenia pożarem endogenicznym w kopalniach węgla kamiennego.

Doktorantka badania prowadziła z wykorzystaniem metody kalorymetryczno – chromatograficznej powszechnie stosowanej do określenia emisji gazów z zagrzewającego się złoża węgla w warunkach laboratoryjnych i wyznaczenia wartości wzorcowych wskaźników pożarowych oraz z zastosowaniem metod statystycznych i obliczeniowych współpracujących z oprogramowaniem chromatografu gazowego.

W swoich badaniach zajmowała się określeniem:

- dynamiki adsorpcji produktów termicznego utleniania węgla w kolumnie sorpcyjnej na nieruchomym złożu węgla,
- wpływu właściwości fizykochemicznych produktów termicznego utleniania węgla na wielkość i dynamikę adsorpcji w układzie węgiel – mieszanina gazów,
- wpływu właściwości fizykochemicznych węgla kamiennych na ich pojemność sorpcyjną i dynamikę procesu adsorpcji mieszaniny gazów stanowiących produkty termicznego utleniania węgla,
- wpływu uziarnienia węgla na wielkość i dynamikę adsorpcji etanu, propanu, etylenu i propylenu z wieloskładnikowej mieszaniny,
- wskaźnika sorpcji pozwalającego na identyfikację zjawiska adsorpcji gazów na węglu, w oparciu o stężenie etylenu i propylenu w powietrzu kopalnianym.

Doktorantka badania wykonywała na instalacji znajdującej się w Zakładzie Aerologii Górniczej, Głównego Instytutu Górnictwa, którą zaprojektowała w ramach swojej pracy statutowej. Instalacja składała się z cylindrycznego reaktora z nieruchomym złożem o objętości 0,7l, w którym przeprowadzana była symulacja procesu samozagrzewania węgla. Od dołu reaktora doprowadzane było powietrze syntetyczne (czynnik utleniający) o składzie: tlen – 20,5%_{obj.} i azot – 78,5%_{obj.} i natężeniu $5,56 \cdot 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$. Reaktor z próbką węgla o masie 0,4kg ogrzewany był za pomocą pieca oporowego sterowanego komputerowo. Produkty termicznego utleniania węgla kierowane były bezpośrednio na kolumnę sorpcyjną wypełnioną stałym złożem węgla o masie 0,2 kg. Natężenie przepływu czynnika utleniającego i mieszaniny ga-

zowej powstającej w procesie zagrzewania węgla regulowane były za pomocą przepływomierza masowego dla gazów agresywnych. Podczas prowadzonych badań rejestrowano zmianę stężenia produktów termicznego utleniania węgla w wyniku ich przepływu przez nieruchomą warstwę adsorbenta wypełniającego kolumnę sorpcyjną. Na wyjściu z reaktora i kolumny sorpcyjnej pobierano próbki gazowe do worków Tedlar'a, w których metodą chromatografii gazowej wyznaczano stężenie składników gazowych w mieszaninie.

Badania sorpcji przeprowadzono łącznie na 13 próbkach polskich węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia pochodzących z czynnych kopalń położonych na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wyniki uzyskane z prowadzonych badań poddano analizie pod kątem ustalonych w planie badań zagadnień wymienionych powyżej w recenzji. Analiza czynników wpływających na sorpcję gazów z mieszaniny wieloskładnikowej na węglu jest przedstawiana w artykułach zamierzonych w pracy doktorskiej.

Tytuł pracy odpowiada jej treści.

Merytoryczna ocena pracy doktorskiej

Elementami nowości podjętej tematyki badawczej przez Doktorantkę są:

- badania sorpcji na węglu względem wieloskładnikowej mieszaniny produktów termicznego utleniania węgla w układzie dynamicznym,
- udoskonalenie metody oceny stanu zagrożenia pożarem endogenicznym na podstawie składu gazów kopalnianych.

Badania przedstawione w pracy pozwalają na potwierdzenie zależności pomiędzy zdolnością sorpcyjną węgla a prawidłową interpretacją stopnia rozwoju procesu samozagrzewania się węgla. Określono zdolności sorpcyjne badanych węgla kamiennych względem gazów z wieloskładnikowych mieszanin wydzielających się podczas termicznego utleniania węgla kamiennego co stanowi osiągnięcie założonego celu naukowego pracy.

Na podstawie uzyskanych wyników z prowadzonych badań Doktorantka określiła dynamikę adsorpcji produktów termicznego utleniania węgla w kolumnie sorpcyjnej ze złożem węgla oraz wpływ zarówno właściwości fizykochemicznych jak i uziarnienia węgla kamiennych na ich pojemność sorpcyjną i dynamikę adsorpcji mieszaniny gazów stanowiących produkty termicznego utleniania węgla.

Istotnym osiągnięciem jest określenie:

- szybkości tworzenia się równowagi adsorpcyjnej dla każdego składnika mieszaniny gazów,
- braku wpływu wielkości cząsteczek gazu na ilość zaadsorbowanego składnika mieszaniny na węglu,
- niewielkiej sorbowalności na powierzchni węgla wodoru i tlenku węgla z powodu niskich wartości temperatur krytycznych obu gazów.

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka dochodzi do wniosku, że przy znacznym zróżnicowaniu poziomu stężenia gazów w mieszaninie zasadniczo o wielkości adsorpcji składnika decyduje jego udział w mieszaninie. Im większa koncentracja gazu w przepływającym strumieniu tym większa wartość jego adsorpcji, niezależnie od uziarnienia węgla,

składu chemicznego węgla czy właściwości i budowy cząsteczki gazu. Gdy różnica koncentracji między gazami maleje, tym większe znaczenie w procesie sorpcji i ilości zaadsorbowanych składników nabiera reaktywność gazu tj. łatwość reagowania gazu z obecnymi na powierzchni węgla polarnymi grupami funkcjonalnymi.

Istotnym stwierdzeniem Doktorantki jest wykazanie, że wskaźniki pożarowe konstruowane w oparciu o stężenia węglowodorów nienasyconych, w szczególności propylenu i acetylenu, mogą znacznie różnić się od wartości wyznaczonych w warunkach laboratoryjnych dla wzorcowej próbki węgla. Różnica ta wynika z sorpcji tych gazów podczas przepływu przez rozkruszony węgiel.

Na uwagę zasługuje propozycja wskaźnika sorpcji (S_G) jako wartości ilorazu stężenia etylenu do stężenia propylenu. Uzyskanie wartości wskaźnika poniżej 3, wskazują, że adsorpcja propylenu nie zachodzi lub stan równowagi został już osiągnięty. Wartości znacznie powyżej wartości 3 informują o spadku koncentracji propylenu, ale też innych łatwo sorbowalnych gazów, w próbce kontrolnej, w wyniku ich zatrzymania w strukturze porowej węgla.

Największe znaczenie ma proces sorpcji na węglach niskouwęglonych charakteryzujących się wysoką zawartością pierwiastka tlenu i dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą zdeterminowaną przez układ mikroporów i węższych mezoporów.

Analizując wyniki przeprowadzonych badań i wyciągnięte na tej podstawie wnioski należy uznać, że cel pracy został osiągnięty, a ustalona problematyka w pracy została wyjaśniona.

Praca doktorska poszerza wiedzę w zakresie problematyki sorpcji na węglu wieloskładnikowej mieszaniny produktów termicznego utleniania węgla i przyczynia się do poszerzenia wiedzy na temat wczesnego wykrywania pożarów endogenicznych w kopalniach węgla kamiennego. Uzasadniona wydaje się być również konieczność prowadzenia dalszych badań nad zjawiskiem sorpcji wieloskładnikowych mieszanin na węglu.

Na uwagę zasługuje fakt bardzo dobrego rozeznania literaturowego doktorantki w zakresie problematyki sorpcji gazów na węglu.

Uwagi krytyczne

Przy czytaniu pracy nasunęły mi się następujące uwagi szczegółowe, mające charakter dyskusyjny lub krytyczny.

Układ pracy i opis przeprowadzonych badań oraz ich analiza zdeterminowana jest opisem artykułów, zamieszczonych w załącznikach do pracy. Część próbek badanych węgla znajduje się w artykule 1, część w 2, 3, 4 i 5. Natomiast omawiane wyniki badań w rozdziale 4 wskazują, że Doktorantka opisuje to co zostało zawarte w artykule. Należy też pamiętać, że nie wszystkie badane próbki węgla omawiane są w danym artykule. Wydaje mi się, że mimo zamieszczonych publikacji wyniki winny być omawiane wspólnie dla badanych próbek. W pracy brak jest informacji o udziale autorów artykułów w prowadzonych badaniach. Generalnie autorami jest Doktorantka i jej promotor, ale w artykule 2 jest trzech autorów. Proszę o ustosunkowanie się do tego zagadnienia.

Doktorantka w tekście rozprawy doktorskiej używa języka odnoszącego się do własnej osoby i podaje, że „wykazałam w artykułach lub stwierdziłam”, wydaje mi się, że bardziej

poprawne byłoby posługiwanie się formą bezosobową mianowicie: wykazano, stwierdzono itd. (tym bardziej, że doktorantka jest współautorką publikacji). W podrozdziale, między innymi w 4.8 bardzo często Doktorantka używa stwierdzenia jednoznacznego typu : stwierdziłam, wykazałam itd. W tym podrozdziale brak, jest danych aby stwierdzić z taką pewnością tych faktów.

Wyjaśnienia wymaga również stwierdzenie: „ *długi czas osiągnięcia stanu równowagi przez cząstkę propylenu wskazuje....*” lub „ *krótki czas osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej.*” , jaki to jest czas długi a jaki krótki ?.

Niezależnie od powyższych uwag w pracy występuje szereg błędów drukarskich i niezbyt precyzyjnie przeprowadzona korekta tekstu.

Reasumując stwierdzam , że przytoczone uwagi nie wpływają w sposób istotny na poglądy i wywody przedstawione w pracy przez Doktorantkę.

Wniosek końcowy

Praca przedstawiona mi do recenzji zawiera oryginalne rozwiązanie problemu i wskazuje, że Doktorantka jest przygotowana do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Stwierdzam, że praca doktorska **mgr inż. Karoliny Wojtacha-Rychter** spełnia warunki określone obowiązującą ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki). W związku z powyższym proponuję Radzie Naukowej Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach przyjęcie recenzowanej pracy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

