

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

17 stycznia 2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Wojtachy-Rychter
***Badania sorpcji gazów z wieloskładnikowych mieszanin na węglach
kamiennych***

Ocena rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Wojtachy-Rychter dotyczy ważnego praktycznie problemu relacji między właściwościami sorpcyjnymi węgla względem wybranych gazów uwalnianych w procesie samozagrzewania węgla (przede wszystkim etanu, propanu, etylenu i propylenu) a wskaźnikami pożarowymi. Wskaźniki te wyznaczane są w oparciu o dynamikę zmian stężeń powyższych gazów w czasie przepływu mieszaniny wieloskładnikowej przez strukturę porowatą węgla.

Podobne badania prowadzone były w pracy dr Agnieszki Dudzińskiej (*Badania sorpcji i desorpcji wybranych węglowodorów nienasyconych na węglach kamiennych w aspekcie zagrożenia pożarami endogenicznymi*). Istotnym *novum* w obecnie recenzowanej pracy jest jednak próba zbliżenia się do warunków rzeczywistych, przede wszystkim poprzez uwzględnienie wieloskładnikowości mieszaniny gazowej.

Rozprawa oparta jest na monotematycznej serii 7 artykułów z lat 2017-2019, opublikowanych w czasopiśmie *Fuel* (2) oraz po jednym w *International*

Journal of Coal Geology, Energies, Sustainability i *E3S Web of Conferences*; jedna praca ukazała się w materiałach pokonferencyjnych (*10th International Exergy, Energy and Environment Symposium*, Katowice). Artykuły spina obszerny przewodnik, precyzujący naukowy cel badań, omawiający aktualny stan wiedzy i podsumowujący wyniki pomiarów sorpcji mieszaniny gazów na węglach kamiennych.

Ważną częścią pracy są badania doświadczalne. Doktorantka symuluje rzeczywisty proces samozagrzewania węgla w reaktorze wypełnionym próbkami węgla, poddawany działaniu podwyższonej temperatury (373 K). Kolejny etap eksperymentów dotyczy sorpcji gazów uwolnionych w etapie podgrzewania próbek w atmosferze powietrza. Doktorantka dokonuje pomiaru krzywych przebiegu czterech gazów (etylenu, propylenu, etanu i propanu, przy czym propylen był jedynym gazem, dla którego w kolumnie adsorpcyjnej nie został osiągnięty stan równowagi).

Istotnym wynikiem badań mgr Karoliny Wojtachy-Rychter jest określenie związku między właściwościami sorpcyjnymi węgla a stopniem zaawansowania procesu samozagrzewania. Złożone relacje między zjawiskami uwalniania węglowodorów w podwyższonych temperaturach oraz ich sorpcją na złożu węglowym w sposób istotny wpływają na interpretację danych pomiarowych, a tym samym na ocenę rzeczywistego stopnia zagrożenia pożarem endogennym. Praca zawiera ponadto szereg danych pomiarowych i może stanowić wartościowy materiał źródłowy w dalszych badaniach.

Nieco bardziej pobieżnie potraktowano natomiast podstawy teoretyczne i opis ilościowy równowagi i dynamiki sorpcji. Odwołanie się do odpowiednich równań uchroniłoby autorkę od oczywistych (i czasem powierzchownych) stwierdzeń, nadając jednocześnie rozprawie bardziej ogólny wymiar. Uwagi

przedstawione poniżej, nie kwestionując walorów pracy, są próbą wskazania możliwości bardziej sformalizowanego ujęcia pewnych kwestii. Silnie opisowy charakter obecnej wersji utrudnia nieco uogólnienie wyników pomiarowych i prowadzi w wielu miejscach do oczywistych lub niecałkowicie uprawnionych wniosków.

(1) Dyskusji wymaga fundamentalne zagadnienie związane z tezą rozprawy: czy istotnie, przy ciśnieniach cząstkowych węglowodorów wynoszących kilka ppm (do setek ppm w czasie pożaru), sorpcja tych węglowodorów na złożu węgla może prowadzić do takiego obniżenia ich zawartości, które wykrywalne będzie standardowymi metodami pomiarowymi. W warunkach rzeczywistych (biorąc dodatkowo pod uwagę słabe właściwości sorpcyjne badanych węgli w porównaniu z klasycznymi sorbentami), wpływ sorpcji węglowodorów w złożu może być całkowicie do pominięcia. Bardzo przybliżony bilans sugeruje, że przy wielkości adsorpcji węglowodorów na poziomie $1-2 \cdot 10^{-5}$ mg/g, ilość węgla konieczna do zmiany ich stężenia o zaledwie 1% musiałaby wynosić kilkanaście ton. Bezpośredni kontakt mieszaniny gazowej z taką ilością sorbenta wydaje się raczej niemożliwy; cenny byłby komentarz doktorantki do tej kwestii.

(2) Omawiając dynamikę procesów sorpcji (opisaną krzywymi przebiega etanu, propanu, etylenu i propylenu) autorka nie rozgranicza dwu całkowicie różnych kategorii zjawisk wpływających na tę dynamikę: równowagi (opisanej izotermami adsorpcji) i kinetyki. Rozmycie frontu stężenia wiąże się bowiem zarówno z nieliniowością odpowiednich izoterm, jak i ze skończoną szybkością transportu masy. Jeśli pominiemy wpływ efektów dyspersyjnych wynikających ze skończonej szybkości międzyfazowego ruchu masy lub dyspersji wzdłużnej, szybkość frontu stężenia danego składnika (a tym samym czas przebiega) opisuje zależność

$$w_i = \frac{u}{1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_i}{dC_i}} \quad (1)$$

(patrz np. R.T.Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, ICP 1997, str. 143). Analiza równań tego typu pozwoliłaby wyeliminować oczywiste i zbędne uwagi w rodzaju ... *moment tworzenia się równowagi adsorpcyjnej jest różny dla każdego gazu*, str. 53. Niestety, w pracy całkowicie brakuje jakichkolwiek danych równowagowych (nawet dla czystych składników). Dane te pozwoliłyby uniknąć oczywistych stwierdzeń (np. *o wielkości adsorpcji składnika decyduje jego udział w mieszaninie*). Nieporozumieniem jest także uwaga (str. 48), że ... *preferencja sorpcji dwutlenku węgla wynika z jego większej zdolności do rozpuszczania się w objętości substancji węglowej ..., w efekcie czego szybciej dyfunduje przez węgiel*. Rozpuszczalność (wyrażona w najprostszym przypadku prawem Henry'ego) jest cechą pary substancja rozpuszczana-rozpuszczalnik i wiąże się ze stanem równowagi termodynamicznej; szybkość transportu składnika zależy natomiast m.in. od siły napędowej procesu przenoszenia masy oraz warunków hydrodynamicznych w badanym układzie.

(3) Zbędna wydaje się dyskusja zawarta w Podrozdziale 4.3, dotyczy ona bowiem fundamentalnych, znanych relacji w procesie adsorpcji konkurencyjnej. Cenne byłoby natomiast uwzględnienie efektów cieplnych, które w istotny sposób wpływają na rozkłady stężeń w kolumnie w toku adsorpcji wieloskładnikowej (Yang, str. 161). Byłoby to o tyle ważne, że w procesie samozagrzewania efekty termiczne (choć nie związane bezpośrednio z ciepłami adsorpcji/desorpcji) odgrywać mogą istotną rolę. Interesujące byłoby więc również porównanie tych ciepł z wartościami efektów termicznych odpowiednich przemian chemicznych.

(4) Dyskusji wymagają bezwzględne ilości etanu, etylenu, propanu i propylenu zaadsorbowane na złożu węglowym (w mg/g). Choć parametry te są wyliczane w oparciu o bilans masy odpowiednich składników (równanie (1) w publikacji nr 1), równanie to daje wartości na granicy rozdzielczości aparatów grawimetrycznych, a więc w zasadzie nie poddające się bezpośredniemu pomiarowi. Wartości te mogą być zatem nieco wypaczonym obrazem relacji między wielkością sorpcji równowagowej poszczególnych składników mieszaniny węglowodorów. Może to być również powodem, dla którego praca nie zawiera eksperymentalnych izoterm adsorpcji dla najbardziej interesujących (czyli bardzo niskich) stężeń czterech badanych gazów (zarówno w fazie gazowej, jak i w fazie zaadsorbowanej).

(5) Niezbyt jasny jest sens rysunków 6 a-c (próbki 1-3). Wynika z nich bowiem, że wszystkie cztery składniki mieszaniny pojawiają się na wylocie z kolumny adsorpcyjnej dokładnie w tym samym momencie – w chwili „0”. W kontekście formy równania (1) (z niniejszej recenzji), opisującego szybkość propagacji frontu stężenia, jest to mało prawdopodobne. Możliwe jednak, że front ten jest tak rozmyty, że pierwsze ślady każdego z czterech składników pojawiają się stosunkowo szybko na wylocie z kolumny. Pewne wątpliwości nasuwa również przebieg krzywych przebiecia dla etanu i propanu na Rys. 6 d i e. Jeśli istotnie sorpcja w sposób tak oczywisty zależy od typu węgla, to jaki może być utylitarny walor proponowanej metodyki w kontekście zmienności parametrów poszczególnych złóż?

(6) Słabą stroną pracy jest edycja. Rozprawa zawiera znaczną ilość błędów typograficznych i potknięć stylistycznych. Interpunkcja jest zupełnie przypadkowa i nie poddana wyraźnym regułom. Oczywiście w sytuacji, kiedy większość prac publikuje się w języku angielskim może to nie mieć większego

znaczenia, utrudnia jednak odbiór zawartości i przysłania merytoryczne walory tekstu. Poniżej przytaczam kilka charakterystycznych przykładów.

- błędnie zapisane równania stechiometryczne (2) i (4), str. 18, 19
- niezgodna z regułami pisowni dopełniacza nazwisk obcych (Graham`a, Dubinin`a, Raduszkiewicz`a itp.)
- *przy ciśnieniu nie przekraczającym ciśnienie atmosferyczne*, str. 25
- wybiórcze, przypadkowe stosowanie znaków diakrytycznych (... *przez powierzchnie (S) prostopadła do kierunku przepływu ...*)
- równanie (25), str. 33 jest niespójne wymiarowo
- powietrze syntetyczne: tlen – 20.5%, azot – 78.5%. Co stanowi brakujący 1%? (str. 50)
- tytuły własnych prac doktorantki przytoczone nieściśle (Zał. 1, Zał. 2)

Tego typu fragmenty wymagające korekty pojawiają się na większości stron.

Podsumowując ten fragment opinii stwierdzam, że praca nie spełnia niestety językowych i edytorskich kryteriów rozprawy doktorskiej.

Wniosek końcowy

Przedstawiona do oceny rozprawa dowodzi sprawności eksperymentalnej kandydatki. Zaprezentowane przez mgr Karolinę Wojtachę-Rychter wyniki dotyczące sorpcji etanu, etylenu, propanu i propylenu na szeregu krajowych węgla kamiennych stanowią istotne uzupełnienie zbiorów właściwości fizykochemicznych badanych typów węgla. Pewne wątpliwości budzi jedynie czysto aplikacyjny walor wyników, szczególnie w kontekście relacji między bardzo niskim poziomem sorpcji a praktyczną czułością urządzeń pomiarowych. Uwaga ta wiąże się jednak przede wszystkim ze specyfiką określania stężeń

węglowodorów w kopalniach i nie upośledza jakości pracy (choć wskazany byłby tu odautorski komentarz doktorantki).

Stosunkowo uboga jest teoretyczna podbudowa pracy. Niektóre z wniosków, które autorka przedstawia jako swoje oryginalne osiągnięcie są często banalne i wynikają z fundamentalnych zasad ogólnych rządzących badanymi procesami, lub są tylko częściowo uzasadnione. Np. uwaga na str.28: *Kształt krzywej zależy od ... Kształt krzywej przebiecia, dla procesu równowagowego, zależy wyłącznie od typu izotermy (korzystna, liniowa lub niekorzystna). W procesie adsorpcji nierównowagowej na kształt krzywej przebiecia wpływają dodatkowo efekty dyspersyjne (np. dyspersja wzdłużna czy szybkość transportu masy).* Z kolei wniosek 3 na str. 83 zawiera następujące stwierdzenie: *Wyższe stężenie gazu powoduje wzrost siły napędowej dyfuzji wywołanej gradientem stężenia, z czym związany jest szybszy transport do miejsc sorpcyjnych węgla.* Autorka nie bierze jednak pod uwagę faktu, że w badanym układzie za szybkość międzyfazowego przenoszenia masy analizowanych składników odpowiedzialna jest cała sekwencja zjawisk transportowych, zależnych między innymi od charakterystyki hydrodynamicznej układu; dyfuzja molekularna jest tylko ich częścią.

Ogólny bilans oceny rozprawy jest jednak pozytywny. 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.), wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Karoliny Wojtachy-Rychter do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.