

Kraków, 30.05.2022r.

dr hab. inż. Paweł Baran, prof. AGH  
Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Karbownika  
nt. „Zastosowanie uniporowego i bidispersyjnego modelu sorpcji metanu w węglu  
kamiennym”.

Recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa, prof. dr hab. inż. Stanisława Pruska, w oparciu o pismo NOP/105/2022/R z dnia 11 kwietnia 2022 roku.

Praca doktorska została zrealizowana w Głównym Instytucie Górnictwa pod kierunkiem dr hab. inż. Jerzego Krawczyka, prof. IMG PAN. Rozprawa liczy 131 ponumerowanych stron, podzielonych na 10 merytorycznych rozdziałów, zawierających poza tekstem 142 rysunki oraz 6 tabel. Lista cytowanych źródeł liczy 157 pozycji, w których w dwóch Doktorant jest współautorem.

### **Struktura recenzowanej pracy doktorskiej**

Poszukiwanie zależności w zakresie chłonności sorpcyjnej węgla kamiennych względem metanu i ditlenku węgla, transportu tych sorbatów w strukturze węgla, wpływu składu chemicznego i petrograficznego węgla na chłonność sorpcyjną są przedmiotem wielu badań. Duża heterogeniczność materiału węglowego sprawia, że zależności te wciąż pozostają nie do końca wyjaśnione. Prowadzone prace często mają charakter badań podstawowych jak i stosowanych, w dużej części ukierunkowanych na eksploatację pokładów węglowych oraz bezpieczeństwo pracy górników. Prowadzenie skutecznej profilaktyki w zakresie zwalczania zagrożenia metanowego jest niezwykle istotne. Chronologia tragicznych w skutkach zdarzeń, jakie odnotowano w górnictwie pokazuje, że mimo rozwoju nauki i wprowadzaniu różnego rodzaju technik i procedur zwalczania zagrożeń w kopalni, człowiek nadal bywa bezradny w obliczu górniczych zagrożeń naturalnych. Tematyka podjęta przez Doktoranta dotyczy analizy i interpretacji procesów transportu metanu w strukturze węgla kamiennego.

PB

Uzasadnienie prowadzenia badań w tym kierunku przedstawione zostało w rozdziale pierwszym. Równoległe z analizą matematyczną eksperymentalnych kinetyk adsorpcji, doktorant podjął próbę określenia wpływu składu petrograficznego węgla na możliwość zastosowania wybranych modeli matematycznych. W rozdziale drugim krótko przedstawiono cel i główne założenia pracy. Doktorant za cel postawił ocenę zakresu stosowania uniporowego i bidispersyjnego modelu do uzyskania wiedzy dotyczącej kinetyki sorpcji i dyfuzji metanu. Dla realizacji celu wykonano szereg pomiarów kinetyki adsorpcji na wytypowanych próbkach węgla kamiennego. Wytypowane próbki zróżnicowano pod kątem stopnia uwęglenia, dla wszystkich wykonano także analizy technologiczną i petrograficzną. Otrzymane wyniki eksperymentalne opisane zostały modelami uniporowym i bidispersyjnym. Otrzymane parametry/współczynniki modeli posłużyły analizie przedstawionej w dalszej części pracy.

W rozdziale trzecim przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący potencjalnych, negatywnych następstw obecności metanu w pokładzie węgla. Eksploatacja pokładu węgla nasyconego tym gazem, może prowadzić do gwałtownej desorpcji, a uwolniona w tym procesie energia skutkować wyrzutem skał. Przyczyny tego zjawiska upatruje się we właściwościach samego węgla kamiennego jak i we wzajemnych oddziaływaniach układu węgiel-gaz. Opisana w tym rozdziale krótka kronika tragicznych wydarzeń związanych z wyrzutami skalno-gazowymi, kolejny raz dowodzi słuszności podjętych w recenzowanej pracy badań. Brakuje niestety szerszego spojrzenia na problematykę wyrzutów poprzez przeprowadzenie analizy literatury. W dalszej części pracy doktorant w dyskusji powołuje się na wyniki innych ośrodków badawczych, jednak zebranie aktualnego stanu wiedzy naukowej w początkowej części dysertacji pozwala czytelnikowi szerzej zorientować się w tematyce, co w konsekwencji ułatwia zrozumienie i analizę poruszonego w pracy problemu. Cenne, dla mniej zorientowanego czytelnika, jest przedstawienie kryterium oceny zagrożenia wyrzutami skał i gazów, które jest obecne w krajowym prawodawstwie. Rozdział ten wprowadza także w treści związane z parametrami i wskaźnikami dotyczącymi metanośności i metodami ich wyznaczania. Wyjaśnione zostały również rodzaje dyfuzji i ich bezpośredni wpływ na transport płynu w układzie porowatym. Z punktu widzenia pracy istoty jest podrozdział 3.4, w którym opisano modele dyfuzji użyte do opisu matematycznego danych eksperymentalnych. W sposób wystarczający przedstawione zostały założenia jak i ograniczenia modeli uniporowego oraz bidispersyjnego. Podrozdział 3.5 opisuje adsorpcyjne metody badania układów ciało-stałe gaz, jednak w mojej opinii nie wnosi on za wiele do pracy.

Rozdział czwarty rozpoczyna eksperymentalną część rozprawy. Opisano w nim stosowaną podczas badań aparaturę, a także metodykę badawczą. Szczegółowo opisano metodykę badań sorpcyjnych, wyjaśniono możliwości pomiarowe aparatu IGA-001. Podane zostały warunki prowadzenia pomiaru kinetyki adsorpcyjnej, zarówno czasu trwania właściwego eksperymentu jak i przygotowania próbki do pomiaru. Kolejno opisano metodykę wykonania pomiarów petrograficznych. Analizy wykonano zgodnie z zaleceniami Międzynarodowego Komitetu Węgla i Petrologii Organicznej (ICCP), które zawarte są w polskich normach.



W rozdziale 4.4 opisany został aparat matematyczny, który wykorzystano do opisu wyników eksperymentalnych. Na potrzeby pracy Doktorant opracował procedurę identyfikacji, która miała na celu określenie parametrów opisujących dane kinetyczne. Procedura ta pozwoliła na wykreślenie modelowych przebiegów kinetyk, które porównano z wartościami zmierzonymi eksperymentalnie. Procedura identyfikacji miała na celu minimalizację błędu pomiędzy rzeczywistym, a modelowym przebiegiem kinetyki adsorpcji. Za miarę błędu przyjęto błąd średniokwadratowy, który odzwierciedla, jak blisko krzywa modelowa znajduje się od zbioru punktów zmierzonych w eksperymencie. Obliczenia wykonano przy pomocy pakietu MATLAB wykorzystując funkcje minimalizacji z ograniczeniami *fmincon*.

Rozdział piąty dotyczy materiału badawczego. Do badań wytypowano próbki, które zostały pobrane z 22 kopalń zlokalizowanych w obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Dwie z kopalń znajdują się po stronie granicy czeskiej. Łącznie do badań zebrano 41 próbek. Wykonano dla nich podstawową analizę technologiczną wyznaczając zawartości części lotnych, wilgoci higroskopijnej oraz popiołu. Do badań pobrano próbki kawałkowe lub zwiercinowe, które kolejno poddano rozdrobnieniu na odpowiednie frakcje. Tak przygotowane próbki posłużyły do dalszych badań. W pierwszym etapie przygotowano polerowane preparaty mikroskopowe, na których wykonano analizy petrograficzne. Badania petrograficzne oraz wyniki analizy technologicznej dały podstawę do zawężenia ilości prób do badań adsorpcyjnych. Do dalszych badań doktorant wytypował 23 próbki zróżnicowane pod kątem stopnia uwęglenia oraz składu petrograficznego. Wytypowane próbki zestawiono w trzy grupy prób węgla, nisko-, średnio- i wysokouwęglonych. W zestawieniu, co do ilości prób, dominuje grupa węgla niskouwęglonych. Ze względu na szeroką dostępność tego typu węgla w pokładach GZW, takie podejście jest jak najbardziej uzasadnione.

W rozdziale szóstym przedstawione zostały wyniki badań. W podrozdziale 6.1 pokazano jak kształtują się zmiany składu petrograficznego dla badanych próbek. Zawartość poszczególnych grup macerałów przeliczono na czystą zawartość węgla, dla każdej z próbek podano także zawartość substancji mineralnej. Wyniki zestawione na wykresie słupkowym (rys. 6.1) wraz ze wzrostem współczynnika refleksyjności wityryny bardzo dobrze pokazują zróżnicowanie próbek wytypowanych do badań. Wykreślenie zależności wartości współczynnika refleksyjności wityryny  $R_0$  od zawartości części lotnych  $V^{daf}$  (Rys. 6.3) potwierdza wyniki dostępne w literaturze i prawidłowe podejście w wytypowaniu próbek. W kolejnej części rozdziału przedstawiono szczegółowe wyniki badań mikroskopowych przygotowanych wcześniej preparatów. Zgłady analizowano w świetle odbitym, w imersji olejowej, przy powiększeniu 500x. Kolejność przedstawionych fotografii uszeregowano zaczynając od próbek najwyższej uwęglonych. Uważam, że ta część wyników jest niezwykle cenna, bowiem korelacja wyników badań adsorpcyjnych w powiązaniu ze składem macerałowym węgla jest wciąż niejednoznaczna i wymaga dalszych badań. Należy jednak dodać, że przedstawiona analiza petrograficzna, bogato ilustrowana i szczegółowo opisana z podaniem występowania różnych mikrolitotypów miałaby jeszcze większą wartość dla mniej zorientowanego czytelnika, gdyby w pierwszej części pracy Doktorant przedstawił, chociaż



ogólnie, podstawowe informacje z tego zakresu. Ostatnia część rozdziału szóstego przedstawia wyniki kinetyk adsorpcji metanu na wytypowanych próbach. Przebieg zależności jest typowy dla takiego układu. W przypadku próbek D-24 i D-25 pojawiły się pewne anomalie, dlatego też dokonano weryfikacji wyników i ze względu na szybki przebieg procesu adsorpcji, oś OX zawężono do 4 godzin. Dla próbki D-24 wykonano dodatkowo pomiary kinetyk sorpcyjnych dla różnych frakcji ziarnowych. Wykazano wpływ wielkości ziarna na szybkość procesu adsorpcji, a na Rys. 6.71 dowodzi, że chłonność sorpcyjna różnych frakcji w tym samym czasie ma charakter addytywny.

W rozdziale siódmym przedstawiono wyniki obliczeń matematycznych wykonanych na podstawie eksperymentalnie zmierzonych kinetyk adsorpcji. Dla każdego przebiegu otrzymanego w eksperymencie sorpcyjnym przedstawiono krzywe kinetyczne w układzie  $M_t/M_\infty$  w funkcji czasu. Zależności te posłużyły do wyznaczenia nieznanego zestawu parametrów modeli uniporowego i bidispersyjnego. Szczegółowa metodyka oceny dopasowania i obliczeń przedstawiona została w rozdziale 4.4. W przypadku modelu uniporowego wyznaczono parametr dyfuzyjności ( $D_e/R_z^2$ ), będący miarą szybkości akumulacji sorbatu w zunifikowanej strukturze adsorbentu. Na podstawie tego parametru wykreślono przebieg modelowy kinetyki adsorpcji który przedstawiono na wykresach. Otrzymane wyniki pokazały że względnie dobre dopasowanie dla grupy próbek węgla wysokouwęglonego i dla części próbek grupy węgla średniouwęglonych. Autor stwierdził, że za brak zadowalającego dopasowania w grupie węgla niskouwęglonych odpowiada skład petrograficzny próbek. Wykazano, że duża zawartość wityryny wpływa na jakość dopasowania. Wyznaczone parametry obu modeli zbiorczo zestawiono w tabeli 7.1. W przypadku modelu uniporowego stwierdzono, że wzrost stopnia uwęglenia wpływa na obniżenie dyfuzyjności, jednak zależność ta nie jest liniowa. Dyskutowane w dysertacji wyniki badań literaturowych potwierdzają wyniki badań Doktoranta, zwłaszcza w zakresie węgla o wyższym stopniu metamorfizmu. Porównano także wyniki parametru dyfuzyjności z modelu uniporowego z wartością obliczoną z wzoru Timofiejewa. W większości wartości  $D_e$  uzyskane z modelu były niższe od tych uzyskanych w wyliczeń ze wzoru, w niektórych przypadkach nawet o 28%. Pokazuje to, że aby uzyskać wiarygodne wyniki współczynnika dyfuzji konieczne są badania kinetyki adsorpcji. W przypadku modelu bidispersyjnego uzyskano znacznie lepsze dopasowania, co widoczne jest zarówno na przedstawionych wykresach, jak i potwierdzone wartościami błędu średniokwadratowego MSE. Dobre dopasowanie uzyskano dla każdej z prób, niezależnie od stopnia uwęglenia czy też składu petrograficznego. O ile bardzo często wieloparametrowe modele lepiej opisują dane eksperymentalne, o tyle model bidispersyjny zawiera w sobie parametry posiadające fizyczny sens jakimi są efektywne dyfuzyjności mikro i makroporów, parametr określający stosunek skali czasu procesów zachodzących w mikro i makroporach oraz parametr określony udziałem akumulacji gazu w obu tych typach porów. Doktorant dokonał dyskusji otrzymanych parametrów w powiązaniu z właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek. Wyniki uzyskane z modelu bidispersyjnego również wskazują na zależność dyfuzyjności wraz ze zmianą stopnia uwęglenia. Na podkreślenie

zasługuje analiza efektywnych dyfuzyjności mikro i makroporów oraz udziału poszczególnych układów porowatych w akumulacji gazu, z analizą petrograficzną. W tej części doktorant opisał właściwości, jakimi cechuje się poszczególna grupa macerałów i w sposób logiczny powiązał z wyznaczonymi parametrami.

W rozdziale ósmym przedstawiono możliwość zastosowania analizowanych w pracy modeli matematycznych do oceny możliwości występowania zjawisk gazodynamicznych. Otrzymane w poprzednim rozdziale wyniki zestawiono z wartością połówkowego czasu adsorpcji. Określono graniczną wartość efektywnego współczynnika dyfuzji, powyżej którego mogą występować w węglu zmiany strukturalne, świadczące o możliwych zaburzeniach tektonicznych, sprzyjających występowaniu zjawisk gazodynamicznych. Wykazano również, że wraz ze wzrostem parametru  $\beta/3\alpha$  (bezwymiarowy parametr modelu bidispersyjnego) maleje szybkość akumulacji metanu w próbce węglowej. Autor zaproponował, aby tego parametru używać podczas określania skłonności pokładu węgla do występowania zjawisk gazodynamicznych.

Rozdział dziewiąty stanowi podsumowanie dokonanych analiz, których finalnym efektem jest propozycja metody, która pozwoli na wyznaczenie parametrów układu węgiel-gaz, które będą uzupełniać ocenę możliwości występowania zjawisk gazodynamicznych w pokładzie węgla. Wspomniana wyżej metoda zapisana została w postaci procedury badawczej obejmującej w sposób syntetyczny przeprowadzone w recenzowanej pracy badania. Wypunktowane w procedurze etapy zostały zilustrowane w postaci schematu/algorytmu postępowania, co uważam jest dobrym zamknięciem eksperymentalnej części niniejszej rozprawy.

W ostatnim rozdziale przedstawiono wnioski, które częściowo pojawiały się podczas dyskusji wyników. W treści rozdziału jeszcze raz zawarto cele dysertacji, aby kolejno wykazać ich wypełnienie. Autor stwierdził że powszechni stosowany model uniporowy, ze względu za swoje ograniczenia, nie pozwala dostatecznie precyzyjnie opisać zjawisk akumulacji metanu w heterogenicznej strukturze węgla. Podkreślono, że dużo lepsze dopasowanie uzyskuje się stosując model bidispersyjny. Dodatkowo, parametr  $\beta/3\alpha$  może być użytecznym parametrem w ocenie transportu sorbatu w heterogenicznej strukturze węgla. Doktorant zaproponował możliwość stosowania obu modeli w zależności od rodzaju węgla oraz jego składu petrograficznego.

#### **Uwagi dyskusyjne i krytyczne**

Uwagi dyskusyjne i krytyczne zostały zdefiniowane w trzech obszarach:

1. Uwagi dotyczące struktury pracy;
2. Uwagi merytoryczne dotyczące zaprezentowanych treści;
3. Uwagi redakcyjne.

#### **Uwagi dotyczące struktury pracy.**

Czytając pracę odnosi się wrażenie, że struktura jest nierównomierna w kontekście znaczących różnic pomiędzy objętościami poszczególnych rozdziałów. W rozdziale drugim przedstawiono



cele pracy. Natomiast w podrozdziałach 7.1 i 7.2 pojawiła się teza. Postawienie tezy w rozprawie doktorskiej do niedawna było powszechne, stąd też niezrozumiałe jest, że nie sformułowano jej w niniejszej pracy w sposób jasny, zwłaszcza że teza została udowodniona. Uważam też, że niewątpliwie cenne byłoby przedstawienie w początkowych rozdziałach szerszego przeglądu literaturowego. Autor co prawda w dyskusji wyników odnosi się do źródeł literaturowych, konfrontując z nimi swoje wyniki, jednak umieszczenie przeglądu w początkowej części pracy lepiej wprowadziłoby czytelnika w temat, dając mu większe możliwości analizy otrzymanych wyników, a także oceny słuszności przyjętych celów. Brakuje również, o czym wspominałem wcześniej, rozdziału/podrozdziału dotyczącego petrografii węgla. W mojej opinii ta część pracy eksperymentalnej jest niezwykle cenna, natomiast brak podstawowych informacji o petrografii i właściwościach grup macerałów i mikrolitotypów powoduje że jest ona niedostatecznie wyeksponowana i schodzi, w odniesieniu do badań sorpcyjnych, na plan dalszy.

#### **Uwagi merytoryczne dotyczące zaprezentowanych treści.**

- Praca napisana jest dobrym językiem, niestety często pojawiają się sformułowania, które być może są skrótem myślowym, natomiast mogą powodować błędny odbiór przez mniej zorientowanego w tematyce czytelnika. Autor często wymiennie stosuje terminy sorpcja i adsorpcja. Tego typu nieprecyzyjne uogólnienie w literaturze inżynierskiej pojawiają się bardzo często, jednak w rozprawie doktorskiej w dominującej części dotyczącej zjawisk sorpcyjnych nie powinno mieć miejsca.
- Uważam również za niewłaściwe stosowanie terminu pojemności sorpcyjnej. Autor na stronie 18., stwierdza że pojemność sorpcyjna jest istotnym parametrem decydującym o całkowitej zawartości metanu w pokładzie, która wyznaczana jest w stanie równowagi sorpcyjnej. O ile pierwsza część zdania jest prawdą, to druga wprowadza pewne zamieszanie. Dodatkowo, stosowany termin w dalszej części pracy nie odzwierciedla tego, co Doktorant zdefiniował na stronie 18. Pojemność sorpcyjna/adsorpcyjna jest parametrem obecnym w wielu równaniach izoterm adsorpcji i najczęściej określa maksymalną zawartość adsorbentu który może zapełnić monowarstwę adsorpcyjną. Natomiast autor w swoich badaniach określił jedynie chłonność adsorpcyjną przy zadanym ciśnieniu.
- Na stronie 22. Doktorant pisze, że w temperaturze pokojowej dyfuzja powierzchniowa jest znacznie mniejsza niż dyfuzja Knudsenowa. Prosiłbym o rozwinięcie tej tezy podczas publicznej obrony.
- Na stronie 31. dokonano podziału badań materiałów porowatych na obszar pomiarów niskociśnieniowych i przy podwyższonym ciśnieniu. O ile ten podział nie budzi wątpliwości, to sformułowania w podpunktach są niejasne. Bardzo proszę o doprecyzowanie tego podczas publicznej obrony.

- Na stronie 37., Autor w ostatnim akapicie pisze, że izotermy sorpcji dla każdej z próbek węgla wyznaczono w 2 punktach ciśnienia 0.1 i 0.8 MPa. Tego typu sformułowanie jest niewłaściwe. W pracy wyznaczono bowiem chłonność sorpcyjną, rozumianą jako końcowy punkt kinetyki adsorpcji mierzonej przy ciśnieniu 0.1 MPa. Brak jednak w pracy wyników dla ciśnienia 0.8 MPa.
- Na tej samej stronie opisano parametry odgazowania próbki. Czym się kierowano dobierając temperaturę, do której ogrzano próbkę?
- W przedstawionym w pracy schemacie postępowania proponowanej procedury badawczej Doktorant proponuje „przeprowadzenie badania kinetyki adsorpcji w układzie grawimetrycznym IGA-001. Czy konieczne jest doprecyzowanie rodzaju aparatu? Czy zastosowanie innego aparatu do określenia kinetyki adsorpcji metanu nie dałoby tego samego rezultatu? Wydaje się być istotne dokładne wyznaczenie kinetyki adsorpcji, a nie jej sposób.

### Uwagi redakcyjne

Pod kątem redakcyjnym praca zredagowana jest bardzo dobrze, fotografie, schematy i wykresy są czytelne. Autor nie ustrzegł się jednak pomyłek. W spisie symboli występują powtórzenia (efektywny współczynnik dyfuzji, ciśnienie równowagowe, odległość od środka ziarna). Pojawiają się również pomyłki językowe: strona 19. - powinno być *desorpcji* zamiast *sorpcji*; strona 20. - *STP* powinno być za *cm<sup>3</sup>*; strona 26. - pierwsze zdanie jest pozbawione sensu; strona 27. i 28. - w spisie symboli powinno być *stężenie sorbatu* zamiast *sorbentu*; strona 112. – powinno być *w układzie grawimetrycznym* zamiast *na układzie*; strona 114. - powinno być *warunki zachodzenia procesu adsorpcji dla danej próbki*.

Przytoczone uwagi redakcyjne mają jednak charakter pomocniczy i mogą być wykorzystane w redakcji przyszłej publikacji.

### Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, mimo wskazanych wcześniej uwag, stanowi oryginalne opracowanie. Doktorant sformułował cele, sposób realizacji, dobrał metody badawcze oraz przeprowadził proces badawczy. Na podstawie osiągniętych wyników poprawnie sformułował wnioski, wykazując w pracy zarówno walory poznawcze jak i aplikacyjne.

Za ważne osiągnięcie naukowe Doktoranta można uznać:

- Zastosowanie modelu bidyspersyjnego oraz powiązanie otrzymanych parametrów z analizą petrograficzną węgla. Literatura w tym obszarze pokazuje niejednoznaczny wpływ grup macerałów na chłonność sorpcyjną wybranych sorbatów. Wyniki badań na tak dużej próbce różnych typów węgla niewątpliwie uzupełniają dotychczasową wiedzę w tym temacie.

- Usystematyzowanie możliwości stosowania obu modeli w postaci procedury badawczej. O ile poprzedni podpunkt dotyczy istotnych walorów poznawczych, to zaproponowana procedura posiada ważne walory praktyczne, mając możliwość zastosowania jej w ocenie możliwości występowania niebezpiecznych zjawisk naturalnych w kopalniach węgla kamiennego.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Marcina Karbownika pt. „Zastosowanie uniporowego i bidispersyjnego modelu sorpcji metanu w węglu kamiennym” posiada wartości poznawcze jak i aplikacyjne, przez co spełnia wymogi stawiane rozprawie doktorskiej zawarte w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z tym wnioskuję do Rady Naukowej Głównego Instytutu Górnictwa o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania przewidzianych w przewodzie doktorskim.

*Rewa Moron*