

Dr hab. inż. Stanisław Pietrzyk, prof. AGH  
Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych  
Wydział Metali Nieżelaznych  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Al. Mickiewicza 30, A2/317  
30-059 Kraków  
pietstan@agh.edu.pl

Kraków 17.02.2024r.

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Tomasza Wojtala

pt. Określenie szybkości redukcji tlenków cyny mieszkankami gaz obojętny –wodór

Recenzja wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 19 grudnia 2023 r.

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana w Katedrze Metalurgii Recyklingu, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Śląska w Katowicach, pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jerzy Łabaja oraz promotora pomocniczego dr inż. Tomasza Matuły.

### Wprowadzenie

W obecnym czasie, świat stoi przed wielkim wezwaniem jakim jest obniżenie emisji dwutlenku węgla, przyczyniającego się do wzrostu temperatury i pogłębiania efektu cieplarnianego. Jego głównymi emiterami są gałęzie przemysłowe wykorzystujące w swoich procesach produkcyjnych spalanie paliw kopalnych jako źródeł energii. Jedną z nich jest przemysł metalurgiczny, wykorzystujący węgiel nie tylko jako źródło ciepła ale również jako podstawowy reduktor w procesach ekstrakcji metali.

W ostatnich latach powstała koncepcja tzw. green metallurgy- zielonej metalurgii, której głównym celem jest ograniczenie emisji CO<sub>2</sub>, bez zmniejszania wielkości produkcji metali. Jednym z kierunków jej rozwoju jest zastosowania gazowego wodoru do procesów redukcji pirometalurgicznej. Wodór jako reduktor był znany od dawna i stosowany dla otrzymywania niektórych metali, głównie tych, dla których stosowanie węgla utrudnia uzyskanie metalu pierwotnego. Natomiast metale podstawowe (basic metals) takie jak żelazo, aluminium, miedź, cynk czy ołów, w dalszym ciągu produkuje się, stosując węgiel jako reduktor bezpośredni.

Wodór ze względu na jego charakter chemiczny i możliwości tworzenia mieszanki wybuchowej z tlenem, przez lata był uważany jako niebezpieczny i dlatego komplikujący procesy metalurgiczne, co w głównej mierze skutkowało powszechnym zastosowaniem węgla. Wyzwania stawiane przed współczesnym przemysłem metalurgicznym, spowodowały, że zaczęto dostrzegać pozytywne aspekty zastosowania wodoru jako reduktora czy źródła ciepła. Nowe rozwiązania technologiczne pozwalają w sposób bezpieczny i kontrolowany prowadzić procesy redukcji tlenków metali przy zastosowaniu wodoru.

Koncepcja stosowania wodoru jako reduktora, ma wielkie perspektywy rozwoju z powodu jego nieograniczonych zasobów w postaci wody i odnawialnych źródeł energii do jej rozkładu. A przede wszystkim z powodu tego, że produktem ubocznym procesu redukcji tlenków metali zamiast CO<sub>2</sub> jest para wodna, która może być w wykorzystana ponownie a nie zostawia śladu węglowego. Wodór jest zatem surowcem proekologicznym i łatwo odnawialnym.

Recenzowana praca dotyczy niezmiernie interesującego, zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia, problemu zastosowania wodoru jako reduktora i wpisuje się w koncepcję metalurgii wodorowej. Przedstawia wyniki badań redukcji tlenku cyny(II) przy zastosowaniu

POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
Rada Dyscypliny  
Inżynieria Materiałowa

wpłynęło dnia 26.02.24

nr ..... zał. ....

cząsteczkowego wodoru ( $H_2$ ), podawanego w postaci mieszanki gazowej z gazem obojętnym (argonem). Na podstawie stopnia redukcji oraz stopnia przereagowania, wyznaczono mechanizmy kontrolujące kinetykę procesu redukcji SnO i jego energię aktywacji.

### Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Recenzowana praca ma układ klasyczny, napisana jest poprawnym językiem i logicznie prowadzi przez tok rozumowania autora. Praca zawiera się na 180 stronach i podzielona jest na cztery główne części tj: Przegląd literaturowy - zawierający 5 rozdziałów (64 strony, 34 rysunki, 16 tabel), Część Badawczą - zawierającą 5 rozdziałów (100 stron, 128 rysunków, 30 tabel); Podsumowanie i Wnioski- składające się z dwóch rozdziałów (15 stron), oraz spis Literatury - liczący 217 pozycji. Cytowana literatura dobrze oddaje stan zagadnień związanych z tematyką zrealizowanej pracy i w zdecydowanej większości (161 pozycji) dotyczy bieżącego ćwierćwiecza XXI wieku), co jest wyrazem jej aktualności. Nieco dziwny ale akceptowalny jest brak ciągłości numeracji rozdziałów i podrozdziałów, a zamiast tego każda z w/w części z głównych części dysertacji (poza literaturową), ma swój rozdział pierwszy i kolejne, natomiast numeracja rysunków i tabel ma charakter ciągły dla całości.

W swojej recenzji odniosę się do poszczególnych rozdziałów pracy osobno.

#### ➤ Uwagi do części literaturowej

Zapoznając się z częścią literaturową pracy muszę stwierdzić, że Autor dokonał w sposób przejrzysty i syntetyczny przeglądu licznych modeli kinetycznych wraz z opisującymi je równaniami, stosowanymi do opisu reakcji heterogenicznych, do których należy redukcja tlenku metalu w postaci stałej gazowym reduktorem. Taki przegląd, jest niezwykle potrzebny dla późniejszej, merytorycznej interpretacji wyników pomiarowych uzyskanych w części badawczej pracy.

Autor poruszył też problemy bezpośrednio związane z tematem pracy, w postaci omówienia możliwości zastosowania wodoru do redukcji różnych związków (siarczków, tlenków i halogenków) różnych metali na tle układu okresowego Mendelejewa, oraz na podstawie analizy termodynamicznej układu redukcyjnego Ellinghama. W podrozdziale 2 Autor przedstawił wystarczającą charakterystykę właściwości fizykochemicznych cyny i jej związków. Można jednak mieć pewien niedosyt co do braku omówienia głównych sposobów otrzymywania cyny tradycyjnymi metodami, chociażby w postaci schematu/zestawienia technologii produkcji cyny z surowców pierwotnych, czy braku danych o wielkości produkcji i głównych światowych producentach. Te zagadnienia są bardzo istotne z pirometalurgicznego punktu widzenia tematyki pracy i dalszego zastosowania jej wyników w sensie aplikacyjnym. Szczególnie ważna byłaby tu kwestia podania danych, jak się ma udział cyny produkowanej z SnO w stosunku do produkowanej głównie z surowca kasyterytowego ( $SnO_2$ ). Jak wiadomo SnO otrzymuje się przez dysocjację termiczną tlenku cyny (IV)  $SnO_2$  w temperaturze  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  i przerób w takim kierunku (tzn.  $SnO_2 \rightarrow SnO \rightarrow Sn$ ) byłby raczej małoopłacalny.

W podrozdziale 3.2 zatytułowanym Równania kinetyczne stosowane do opisu reakcji heterogenicznych, Autor zamieścił na dwóch stronach wzmiankę o analizie termicznej TG : *...Do takich metod zalicza się analizę termograwimetryczną (TGA) lub po prostu termograwimetrię (TG). ....*, która jednak powinna tematycznie znaleźć się w podrozdziale 5. Metody analizy termicznej stosowane do określenia parametrów kinetycznych procesu.

W streszczeniu i części literaturowej zauważyłem kilka fragmentów wymagających korekty ze względu na gramatykę lub niejasne sformułowania, czy braki w opisie:

- w wersji polskiej streszczenia pierwszy wyraz - zwarzywszy, powinno być zważywszy
- Str 5- *Należy również wspomnieć, że z punktu widzenia energii i środowiska, sam wodór okazuje się być ekologiczny, wydajny i bardzo energochłonny [2, 3, 13].* Energochłonny w wywarzaniu
- Str. 7-*Dużą grupę metali można otrzymać w postaci stałej (proszkowej), podczas gdy inne można otrzymać wyłącznie w postaci ciekłej (np. gal, ind, cyna, rtęć) lub gazowej (np. cynk, sól, potas, ces).* Chodzi o metal alkaliczny cez(Cs).

- Str 11- *Metaliczną cynę wytapia się z rud minerałów zawierających ten pierwiastek w postaci tlenkowej lub złożonych siarczków-* istnieje wiele definicji/określeń terminu ruda , Ruda – to kopalina, czyli skała lub minerał, z której uzyskuje się jeden lub więcej składników. Ruda w sensie przemysłowym to minerał/y zawierający związek/ki metalu/i i skałę płonną. Z kolei minerał– pierwiastek lub związek chemiczny. Poprawnie powinno być: rud zawierających Sn lub minerałów zawierających Sn.
- Str. 12- *Cyna jest określana mianem surowca „strategicznego”. Pomimo tego, iż nie nadaje się jako materiał konstrukcyjny (z powodu kruchości jaką wykazuje metaliczna cyna) używana jest w przemyśle blacharskim (również dzięki temu, że jest plastyczna) – autor powinien wiedzieć o tym, że cyna jest plastyczna ( np. produkcja folii) a kruchość wywołuje tzw. choroba cynowa związana z przejściem alotropowej odmiany cyny Sn-β (tzw białej) w proszkową niemetaliczną Sn-α (tzw. szarą), co wiąże się z rozrostem sieci krystalicznej i jej rozpadem, a zachodzi po dłuższym przechowywaniu cyny białej w temperaturze poniżej 13,2°C;*
- Str. 15- Rys. 5. brak znaczników na osi temperatury, a na diagramie faza gazowa Sn o właściwościach gazu doskonałego,
- Str. 16-w Tabeli 5 E' a wyjaśnienie pod tabelą \* – reakcja metastabilna wyliczona przy tłumieniu fazy gazowej
- Str. 29- *To właśnie stąd wynika silniejsza zależność temperatury na szybkość reakcji chemicznej, niż na szybkość dyfuzji.* Silniejszy wpływ temperatury na ...
- Str. 30- Kinetyczne równania modelowe, są równaniami kinetycznymi o zmiennych rozdzielonych. *Stosuje się je w przypadku pojedynczych reakcji, których szybkość jest kontrolowana przez jeden etap elementarny.-* niepotrzebne powtórzenie. Brakuje też krótkiego opisu ( np. w rozdziale Dodatki na końcu pracy), co to jest równanie o zmiennych rozdzielonych ( funkcja  $f(t, x)$  jest iloczynem dwóch funkcji jednej zmiennej, tj.  $f(t, x) = g(t)h(x)$ ) dla przypadku występującego w tej pracy, ponieważ przy interpretacji wyników Autor korzysta z takich zależności.
- Str. 30- równanie (28) - brak wyjaśnienia dla wykładników  $m$  i  $p$
- Str. 31- bardzo słabo opisana Tabela 6 oraz brak uwypuklenia różnice pomiędzy tabelami 7 i 6 ponieważ mają ten sam tytuł , przydałby się do nich też komentarz.
- Str. 32 -Równania (1) - (3) z tabeli 6 graficznie przybierają różną postać, co można zaobserwować na rys. 11. Jest to uwarunkowane wartościami jakie przyjmuje wykładnik  $m$ , i tak: dla wartości dodatnich (gdzie:  $m > 0$ ) przebieg krzywej wpasowuje się dla procesów kontrolowanych przez dyfuzję (D); raczej jest charakterystyczny dla procesów....., podobne uwagi dla pozostałych dwóch wyliczeń
- fragmenty tekstu od Str. 34 - *Wyniki badań dotyczące przebiegu reakcji chemicznych jak i różnego rodzaju przemian fizycznych, które uzyskano przy użyciu metod analizy termicznej opisuje się zależnościami empirycznymi-* do str. 36, łącznie z rys. 13 – ten fragment dotyczy analizy termicznej i powinien znaleźć się w innym rozdziale (najlepiej 5. Metody analizy termicznej stosowane do określenia parametrów kinetycznych procesu .....ewentualnie w podrozdziale 3.1. Badania termogravimetryczne -w części badawczej pracy), a nie w podrozdziale zatytułowanym 3.3 Modelowe funkcje kinetyczne, w części literaturowej.
- Str. 44- *Przy wyznaczaniu funkcji kinetycznych z przyjętym modelem D...*  
Dla przyjętego modelu D ( tabela 9)
- Str. 44- *Przy wyznaczaniu funkcji kinetycznych z przyjętym modelem F podobnie scharakteryzowane są na podstawie powstawania i wzrostu zarodków krystalizacji ... czy chodzi funkcje kinetyczne czy o zarodki krystalizacji*
- Str. 48 *Tabela 13. Przykładowe wartości wykładników potęgowych uogólnionego równania (35) [148] -* chodzi chyba o równanie (34), równanie 35 jest na str. 57 w rozdziale 4 części literaturowej
- Str 51- *Ich postępowanie odpowiada, na wyznaczanych termogramach, wielkościom DTG oraz TG. Dlatego też porównując uzyskane eksperymentalnie krzywe TG z modelowymi  $da/dt-\alpha$*

można określić bez większych trudności rodzaj kontroli przebiegu badanej reakcji. Zwarzywszy na wiele czynników jakie towarzyszą analizie termogravimetrycznej i mają znaczący wpływ na generowanie błędów szczególną uwagę należy poświęcić precyzji z jaką zdefiniowane zostają warunki początkowe układu oraz warunki w jakich cały proces pomiarowy jest prowadzony.....- I podobnie jak wcześniej ten fragment dotyczy analizy termogravimetrycznej i powinien być przeniesiony do rozdziału 5. Metody analizy termicznej stosowane do określenia parametrów kinetycznych procesu .....ewentualnie w podrozdziale 3.1. Badania termogravimetryczne - w części badawczej pracy).

- Str. 57 - wykres zmian entalpii swobodnej  $\Delta G^0_T$  dla reakcji redukcji SnO wodorem gazowym, wyznaczona graficznie temperatura wynosi 744 K a wyznaczona przeze mnie dla  $\Delta G^0_T=0$ , policzona w programie HSC ver. 5 wynosi 748,7 K, skąd tak różnica? Na rys. 28 oraz w tekście nad nim jest  $\Delta G$  czy nie powinna być entalpia standardowa  $\Delta G^0_T$ ?
- Str 62 - W przypadku krzywej termogravimetrycznej przedstawiającej pojedynczy krok (rys. 33),- czy - przedstawiającej przebieg na rys 33 .....czy też chodzi o jednoetapowy przebieg na termogramie TG.

➤ Uwagi do części badawczej, podsumowującej i wniosków.

W części badawczej Autor precyzyjnie określił cel pracy, czyli zbadanie kinetyki reakcji przy zastosowaniu wysokotemperaturowej redukcji tlenku cyny (II) za pomocą różnych stężeń gazowego wodoru w mieszaneczce z argonem. Zakres prac obejmował analizę termogravimetryczną (wyznaczenie stopnia przereagowania- $\alpha$  oraz stopnia zawansowania reakcji  $\eta$ , a na podstawie jej wyników wyznaczono podstawowe parametry kinetyczne reakcji redukcji z równania Arrheniusa ( $k$ -stałą szybkości reakcji,  $E_a$  -energię aktywacji oraz współczynnik częstości  $A$ ) i opracowano równanie kinetyczne procesu. Zakres prac przewidywał również wykonanie badań składu fazowego (XRD) i badań składu chemicznego oraz morfologii (SEM-EDS) próbek po redukcji. Autor scharakteryzował czystość reagentów stosowanych do procesu redukcji i drobiazgowo opisał zastosowaną aparaturę badawczą, składającą się z analizatora termogravimetrycznego, dyfraktometru rentgenowskiego oraz mikroskopu skaningowego z przystawką do rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej.

Zastosowana w pracy metodyka nie była zbyt skomplikowana i została precyzyjnie opisana oraz wsparta dodatkowo czytelną tabelą prób i graficznym programem pracy.

W części badawczej również znajduje się kilka fragmentów wymagających wyjaśnień Autora ze względu na nieprecyzyjne sformułowania, czy braki w opisach:

- Str. 77- *W celu przeprowadzenia badania faz, składu chemicznego, materiał po skończonym procesie redukcji, został zmieszany i zhomogenizowany. Ujednorodnienie próby do dalszych badań prowadzone było poprzez wytrząsanie trwające 1h. Przygotowane w ten sposób próbki przedstawiono i opisano w tabeli 18. Było to konieczne działanie, ponieważ ilość próbki jaką pierwotnie otrzymano w procesie była niewystarczająca do wykonania badań XRD (minimalna ilość materiału do badań wynosi 5 g).*-  
Niejasne jest, czy chodzi o to że przeprowadzono kilka pomiarów dla danych warunków ( np. 5x próba SnO/500/H1 ) i próbki po pomiarach mieszano razem i uśredniano. Z treści pracy można wyczytać, że do tygielka w analizie TG było potrzebna była próbka o masie 500 mg, natomiast minimalna masa próbki do analizy XRD wynosiła 5g, więc wymagało to kilkukrotnego powtórzenia danego pomiaru i mieszania oraz uśrednienia próbek po pomiarach. Czy też może chodzi o zebranie próbek z 6 prób od SnO/500/H1 do SnO/500/H10 i ich zmieszanie? Tylko skąd pewność, że pomimo różnych warunków przeprowadzenia każdej z prób ( inne zawartości reduktora  $H_2$  w mieszaneczce gazowej), będą one miały ten sam skład chemiczny ( zawartość wyredukowanej Sn).
- Wyjaśnień wymaga też, skąd taki skład mieszaneczki gazowej, brak jest przeliczenia z równania stechiometrycznego ile potrzeba wodoru gazowego do redukcji a następnie przeliczenie na ilość objętościową w mieszaneczce. Czy stosowano jakiś nadmiar reduktora? Ta niejasność jest

związana z wyżej wymienioną, czy próbka przy 1% obj. H<sub>2</sub> w mieszance gazowej jest tak samo wyredukowana jak dla 10% obj. H<sub>2</sub> i czy można było mieszać i uśredniać próbki, chyba że procedura była inna.

- Str.79- Rozdział 5 Wyniki, a w nim podrozdział 5.1. *Wytypowanie zakresu stosowanych temperatur* - Ten podrozdział powinien być w Rozdziale 4. *Metodyka*. Wymieniono w podrozdziale temperatury prowadzenia procesu (zakres 500°C do 600°C) ale nie podano uzasadnienia takiego ich wyboru. Wyniki uzyskane z obliczeń entalpi swobodnej  $\Delta G^0_T$  dla reakcji redukcji za pomocą programu HSC trudno nazwać wynikami pracy, to jest raczej metodyka ustalenia zakresu temperaturowego badań.
- Nie potrzebne jest umieszczenie w Tabeli 19 na str. 79 wyników  $\Delta G^0_T$  dla innych tlenków metali, przecież one nie były badane.
- Str. 81- *Uzyskane dane wyraźnie wskazują na to, iż z termodynamicznego punktu widzenia proces redukcji SnO wodorem inicjowany jest w zakresie 773 – 873K, gdzie wartość  $\Delta G^0_T$  dla tego tlenku zaczyna być ujemna. Dlatego też wybrano ten przedział temperaturowy do dalszych badań TG.*

Jak już przytoczyłem powyżej obliczona w programie HSC z punktu widzenia termodynamiki (dla  $\Delta G^0_T=0$ ), temperatura początku redukcji tlenku cyny(II) wodorem wynosi 748,7 K (wg autora 744K). Należy wyjaśnić na jakiej zasadzie wybrano do badań zakres temperaturowy 773-873 K. Czy ustalono go np. we wstępnych próbach i stwierdzono, że do temperatury 773 K nie występuje redukcja. Chociaż jak widać z termogramów TG w dalszej części dysertacji, nawet i dla takiej temperatury początkowej, uzyskano wyniki gdzie stopień przereagowania  $\alpha=0$  lub jest ujemny (Tabela 26 próba SnO/600/1H (oczywiście wiadomo, że temperatura zmienia się w czasie).

- Uwaga techniczna najpierw powinny być zaprezentowane rysunki z termogramami TG a dopiero potem tabele z obliczeniami na ich podstawie, niestety jest odwrotnie skutek wyprzedza przyczynę.
- Dlaczego na początku badania termogravimetrycznego jeszcze przed osiągnięciem założonej temperatury na niektórych termogramach następuje wzrost masy próbki? Zostało to wyjaśnione w podsumowaniu pracy, ale skąd Sn jest zredukowana w niskich temperaturach (początek nagrzewania)
- Termogramy przedstawiają wyniki pomiarowe jako linię ciągłą (tak rejestruje aparatura), jaka była częstotliwość rejestracji wyników zmian masy? To pytanie jest związane z tym, że w tabelach 21 -26 podane są obliczenia  $\alpha$  i  $\eta$  od początku pomiaru, czy nie należało zacząć ich od momentu czasowego, kiedy rzeczywiście zaczęła się redukcja (realna zmiana masy próbki). Czy takie podejście do wyników nie spowodowałoby zmian zależności funkcji  $g(\alpha)=f(t)$  dla wytypowanych do dalszych obliczeń kinetycznych 7-miu modeli matematycznych? Czy to poprawiłoby/zmieniło współczynnik korelacji  $R^2$  dla prostych aproksymujących?
- Dla rys. 28-33 powinny być też dołączone tabele obliczeń wg modeli matematycznych (to co jest w tabelach 28-33, to już są wyniki aproksymacji linowej i stopnia dopasowania prostych), ze względu na to, że dla początkowych czasów, występuje nakładanie wyników obliczeń dla niektórych modeli kinetycznych. Rysunki są przez to mniej czytelne. Powstaje też wrażenie, że dla niektórych prób jest więcej punktów niż dla innych. Czasem dla danej próby jest kilka wartości początkowych w których redukcja jeszcze nie przebiega.
- Dlaczego na rys. 28-33 dla pewnych prób jest więcej wyników niż dla innych. Jakie jest uzasadnienie, że niektóre próby trwały 50 min a niektóre 55 min (szczególnie widać to dla większych stężeń wodoru w mieszance gazowej)?
- Str. 130 - *Z zestawionych w tabeli 28 – 33 danych wynika, że najwyższe wartości współczynnika  $R^2$  uzyskuje się dla równań opisujących kontrolę procesu poprzez reakcje chemiczną na granicy faz oraz tworzenie się i wzrost zarodków.* -Brak konkretnego odniesienia do redukcji SnO (pomimo bardzo dobrych rysunków poglądowych w części literaturowej) i pokazania – o jak

## Wniosek końcowy

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne w większości przypadków wskazują na możliwość uzupełnienia analizy wyników, poszerzenia ich interpretacji i żadnym wypadku nie obniżają pozytywnej oceny recenzowanej pracy doktorskiej. Doktorant zgromadził wiele bardzo wartościowych wyników, których brakowało dotąd w literaturze. Autor zajął się tematem, który ma istotne znaczenie zarówno poznawcze jak i aplikacyjne. Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595) wraz z uzupełnieniami. Wobec powyższego wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

