

Dr hab. inż. Marek Warzecha, prof. PCz
Katedra Metalurgii i Technologii Metali
Politechnika Częstochowska

ul. Armii Krajowej 19
42-201 Częstochowa
tel.: 34 3250673; fax: 34 3250797
e-mail: marek.warzecha@pcz.pl

Częstochowa, 20.02.2024 r.

R e c e n z j a

rozprawy doktorskiej magistra Tomasza Wojtali pt.:

„Określenie szybkości redukcji tlenków cyny mieszkankami gaz obojętny – wodór”.

Recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, zawarte w piśmie nr RDIMa.512.15.2023 RM, z dn. 20.12.2023 r.

Tematyka recenzowanej pracy dotyczy zagadnień kinetyki procesu redukcji tlenku cyny z wykorzystaniem wodoru. Biorąc pod uwagę rosnące wymagania dotyczące ograniczenia zużycia surowców kopalnych, a w szczególności węglowych, zbadanie zależności wpływających na możliwość zastosowania wodoru jako reduktora i ograniczenie emisji CO₂ jest jak najbardziej aktualne i posiadające duży potencjał wdrożeniowy. Próby przemysłowego wykorzystania wodoru w obszarze redukcji bezpośredniej rud żelaza zostały opracowane w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia (np. technologia Midrex), natomiast w przypadku produkcji metali nieżelaznych brak jest ogólnodostępnych danych o szerszym zastosowaniu w skali przemysłowej. W związku z tym istnieje szereg zagadnień naukowych do rozwiązania w obszarze metalurgicznym, począwszy od określenia wpływu temperatury, sposobu wprowadzenia reaktywnego substratu, postaci materiału poddawanego redukcji, czasu trwania procesu a także powstających produktów. Zbadanie szybkości przebiegu procesu powinno dać odpowiedź, które etapy determinują proces i tym samym pozwolić na dobór parametrów tak, aby uzyskać wysoką efektywność procesu.

Autor słusznie wskazuje, że wodór – a właściwie technologie na nim oparte – są wprowadzane intensywnie do różnych gałęzi przemysłu, w tym metalurgicznego. Wynika to po części z wymogów dotyczących emisji gazów cieplarnianych, ale również poszukiwań innowacyjnych technologii, takich jak najnowsze próby otrzymania „ekologicznej stali”, wykorzystujące zielony wodór w procesie redukcji rudy żelaza. Choć wodór to wysokoenergetyczne paliwo, które może być produkowane bez śladu węglowego, należy pamiętać, że nadal najbardziej popularne metody jego pozyskiwania to głównie reforming parowy gazu ziemnego (wysoka emisja CO₂). Z pewnością usprawnianie metody otrzymywania wodoru ze źródeł odnawialnych (wiatru i wody), i ich coraz większy udział w światowej produkcji wodoru, będzie to korzystnie zmieniał i umożliwiał wykorzystanie zielonego wodoru w procesie redukcji rud metali. Zatem praca Doktoranta wpisuje się w trendy stosowane w światowej gospodarce, głównie europejskiej, gdzie narzucane na producentów metali (choć nie tylko) normy środowiskowe są coraz bardziej restrykcyjne. Niemniej jednak, z punktu widzenia naukowca uważam, że prowadzi to do poszukiwań nowych możliwości, rozwiązań czy technologii, a zatem niejako „wymusza” na nas ciągłe poszukiwania innowacji.

Temat rozprawy, jej zakres oraz zastosowane metody badawcze pozwalają zakwalifikować ją do dyscypliny inżynieria materiałowa. Prezentowane w pracy badania należy zakwalifikować do badań podstawowych.

Praca doktorska magistra Tomasza Wojtali, składa się z wyraźnie wyodrębnionych czterech części. Pierwsza część, którą Autor zatytułował jako przegląd literatury, przedstawia zestawienie teoretyczne dotyczące cyny i jej związków, zastosowania wodoru w procesach redukcji tlenków metali, a następnie kinetyki i analizy termodynamicznej procesu. Na koniec, Autor przedstawił metody analizy termicznej stosowane w badaniach dotyczących tematu rozprawy. Na uwagę zasługuje fakt szczegółowej analizy kinetycznej, przedstawienia modeli kinetycznych stosowanych do opisu procesów chemicznych. Jest to o tyle istotne, że Doktorant przygotował bardzo rzetelnie podstawy do wytypowania najbardziej odpowiedniego modelu pozwalającego na opis wyników analizowanego procesu w części badawczej. Ta część pracy, jak na przegląd literatury, jest dosyć obszerna, zawiera się na ponad sześćdziesięciu stronach i przytacza blisko 200 publikacji naukowych. Nieco ponad trzydzieści z nich odwołuje się do teorii i podstaw teoretycznych procesu. Zdecydowana większość prac datuje się na ostatnie 20 lat, z czego bardzo duża liczba prac wskazuje na badania prowadzone w ciągu kilku ostatnich lat. To pokazuje, jak dobrze Doktorant zgłębił badane zagadnienie i jak szeroki był jego ogląd. Szczególnie cieszy duża liczba prac

z ostatnich kilku lat, bo dzięki tak szerokiemu przeglądowi mamy aktualny wgląd do tego, co dzieje się w tematyce pracy i jednocześnie wskazuje, że jest to temat bardzo aktualny. Mnie osobiście brakuje jednak swoistego podsumowania, komentarza – choćby krótkiego, ze strony Autora, który powinien dokonać w tym miejscu analizy przedmiotu i wskazać na miejsce i rolę jego badań.

Druga część pracy to część badawcza. Autor przybliżył cel pracy, którym było zbadanie kinetyki procesu redukcji tlenku cyny z wykorzystaniem wodoru podawanego w mieszaninie z gazem obojętnym. Zakres pracy obejmował analizę termogravimetryczną redukcji tlenku cyny z wykorzystaniem wodoru w stosunku objętościowym od 1% do 10% w strumieniu gazu obojętnego, na podstawie której wyznaczono równanie kinetyczne procesu. Doktorant nie sformułował tezy pracy, jednak jest to coraz częściej spotykane w recenzowanych przeze mnie dysertacjach.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono materiały badawcze, zastosowaną aparaturę pomiarową i scharakteryzowano metodykę badawczą. Następnie Autor przedstawił wyniki przeprowadzonych badań, które dotyczyły kolejno wyznaczenia zakresu temperatur, badań termogravimetrycznych procesu redukcji, zakończone wynikami badań XRD i SEM z analizatorem EDS, dotyczące identyfikacji fazowej materiału. Wyniki, zaprezentowane w postaci grafik, tabel i zdjęć z mikroskopu są bardzo obszerne i szczegółowe, a zawarto je na osiemdziesięciu stronach. Moim zdaniem, część z nich można było zamieścić na grafikach zbiorczych, zaś część jako przykładowe a reprezentatywne dla pozostałych badań – odbyło by się to bez straty dla merytorycznej części pracy, ułatwiając jednocześnie jej ocenę. Często, w przypadku obszernej liczby wyników pomiarów, umieszcza się je w załączniku, w pracy podając tylko część z nich. W tym miejscu mam uwagę do Autora: jako czytelnik czuję duży niedosyt. Choć wyniki są przedstawione bardzo rzetelnie, to brakuje mi głębszej ich analizy. Mamy mnóstwo danych, zawartych w licznych tabelach i na grafikach przedstawiających zależności funkcyjne, natomiast opis (dyskusja / komentarz / analiza do prezentowanych wyników) jest bardzo skromny. Nawet jeśli Autor zdecydował o przeniesieniu dyskusji do osobnego, następnego rozdziału, to i tak dyskusja ta jest bardzo skromna. Imponująca ilość grafik i tabel podanych przez Doktoranta w bardzo dobry sposób dokumentuje ogrom jego pracy, natomiast nie mamy do czynienia z raportem technicznym tylko z rozprawą doktorską. Oczekiwałbym, że Doktorant przedstawi bardziej szczegółową analizę wyników podczas publicznej obrony pracy.

Trzecia – krótka, ale bardzo istotna część pracy, to podsumowanie i wnioski. Autor dokonał syntetycznej analizy przeprowadzonych i zaprezentowanych w dysertacji badań,

a następnie przedstawił wynikające z nich wnioski. Takie podsumowanie jest ważne, choć dla mnie osobiście, tak jak wspomniałem wcześniej, brakuje szerszej analizy wyników w części badawczej pracy. Niemniej jednak dobrze, że Doktorant zawarł tutaj w sposób zwięzły najistotniejsze swoje osiągnięcia. Przedstawił wyznaczone dla przyjętego zakresu temperaturowego istotne w analizie parametry, takie jak: stopień redukcji α i przereagowania próbki η . W celu potwierdzenia charakteru kontroli procesu została wyznaczona energia aktywacji procesu z wykorzystaniem równania Arrheniusa. Uzyskane wyniki energii aktywacji mogą wskazywać, że proces kontrolują zarówno zjawiska transportu masy jak i szybkość przebiegu reakcji redukcji, czyli mamy w tym przypadku do czynienia z kontrolą mieszaną. Uzyskane wyniki badań posłużyły do opisu równaniami kinetycznymi procesu redukcji tlenku cyny wodorem charakteryzujące się wartością współczynnika korelacji R dochodzących do 0,999.

Ponadto wykonana analiza składu chemicznego metodą EDS wykazała, że dla prób prowadzonych w temperaturze powyżej 580°C w czasie do stabilizacji masy próbki, już przy zawartości wodoru na poziomie 1% obj. w próbce, nie zaobserwowano tlenu. Na podstawie uzyskanych wyników można zatem przyjąć, że czynnikiem determinującym przebieg procesu będzie temperatura aktywująca proces redukcji. Dla mnie istotne są wnioski – przedstawione poprawnie i adekwatnie do otrzymanych wyników. Podkreślam to dlatego, że recenzowanych przez mnie pracach zdarza się, iż Autorzy zamiast wniosków przedstawiają tak naprawdę stwierdzenia.

Ostatnia, czwarta część pracy, zawiera bibliografię. Znalazło się w niej 217 pozycji, z czego prawie dwieście w części teoretycznej pracy. Źródła literaturowe zostały dobrane prawidłowo, ich liczba jest imponująca, znajdują się wśród nich zarówno starsze prace, uznawane za jedne z ważniejszych w tematyce, jak i najnowsze publikacje wskazujące jak szeroko tematyka jest nadal realizowana.

Choć oceniając pracę doktorską rozpatrujemy przede wszystkim jej elementy merytoryczne, to nie sposób pominąć jej elementów redakcyjnych. Rozpatrując szatę graficzną pracy, muszę podkreślić, że moja ocena jest bardzo wysoka. Pracę bardzo dobrze się czyta, co ułatwia jej estetyka. Autor zilustrował rezultaty badań w postaci tabel, rysunków, wykresów i fotografii. Znajdują się w niej co prawda drobne błędy i niedociągnięcia, jednak absolutnie nie wpływają one na jakość recenzowanej pracy.

Podczas lektury rozprawy doktorskiej, nasuwają się pewne pytania i wątpliwości, które powinny zostać przedyskutowane i wyjaśnione podczas publicznej obrony:

1. Na jakiej podstawie zostały określone parametry badań, tj. ilość wodoru i zakres stosowanych temperatur? Czy zwartość wodoru lub wzrost temperatury procesu redukcji tlenku cyny nie przyczyniłyby się do zmiany szybkości procesu redukcji?
2. Czy Doktorant przeprowadził analizę błędu pomiarowego i w jakim stopniu może on wpływać na uzyskane wyniki analizy kinetycznej procesu?
3. Czy uzyskane wyniki, opisujące kinetykę procesu, mogą stanowić i w jakim zakresie stanowią wytyczne do przeprowadzenia badań w warunkach półtechnicznych lub wielkolaboratoryjnych? Czy w tym przypadku mogą mieć wpływ materiały elementów roboczych aparatury, w której będzie realizowany proces?
4. Czy Autor, na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników w przypadku cyny, może wnioskować możliwość zastosowania wodoru jako reduktora dla innych metali nieżelaznych, jak np. ołów lub miedź?

Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa jest samodzielnym rozwiązaniem złożonego problemu badawczego o charakterze podstawowym. Wyniki przeprowadzonych badań doprowadziły Autora do opisu przebiegu reakcji redukcji tlenku cyny wodorem z określeniem etapu kontrolującego jej przebieg. Doktorant wniósł oryginalny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej zjawisk fizykochemicznych przebiegających w procesach redukcji tlenków metali (cyny) mających zastosowanie w procesach metalurgii ekstrakcyjnej. Uzyskane wyniki badań poszerzają wiedzę z zakresu recyklingu metali, w szczególności cyny, z materiałów odpadowych. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Tomasza Wojtali spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U. z 2021r. poz.478 z późn.zm.) i wnoszę o dopuszczenie pracy do publicznej obrony.

