

Dr hab. inż. Dorota Kalisz, prof. nadzw. AGH
Wydział Odlewnictwa
Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel.: 12 6172777
e-mail: dak@agh.edu.pl

Kraków 26.02.2019

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Tomasza Matuły pt.:

*„Zastosowanie drobnoziarnistych materiałów węglonośnych w procesach wytopu ołowiu z
pasty akumulatorowej”*

napisanej pod kierunkiem naukowym

Pana dr hab. inż. Grzegorza Siwca (Promotor)

oraz

Pana dr inż. Macieja Jodkowskiego (Promotor pomocniczy)

Recenzja została opracowana na zlecenie Pana Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Dr hab. inż. Jerzego Łabaję, prof. Politechniki Śląskiej, zawarta w piśmie nr RM-154/2018/2019 z dnia 09.01.2019 r.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska poświęcona jest problemom związanym z zastosowaniem drobnoziarnistych odpadów węglowych do procesu odzysku ołowiu z odpadów zawierających Pb i pasty akumulatorowej, w których kluczową rolę odgrywają reakcje redukcji węglem i tlenkiem węgla. Technologie recyklingu obejmujące różne formy zagospodarowania odpadów są obecnie kluczowe dla rozwoju bazy surowcowej i związanych z nią działań proekologicznych. Wiąże się to z wprowadzaniem rozwiązań mających na celu prowadzenie gospodarki odpadami o tzw. obiegu zamkniętym, a tego typu technologie są priorytetowe dla gospodarki krajowej. Dlatego zarówno wybór tematu rozprawy jak i zakres przeprowadzonych badań należy uznać za bardzo aktualny i interesujący z naukowego i praktycznego punktu widzenia.

Prezentowana rozprawa doktorska obejmuje 164 strony i składa się z trzech rozdziałów, podsumowania i wniosków. Na końcu pracy umieszczono, wykaz tabel i rysunków oraz spis literatury, który obejmuje 89 pozycji. Prezentowana bibliografia zawiera bardzo aktualne publikacje naukowe z zakresu technologii odzysku metali, procesów redukcji i gospodarki odpadami węglowymi, stąd należy ją uznać za w pełni reprezentatywną dla omawianego problemu.

We wstępie Autor przedstawia możliwości wykorzystania wybranych drobnoziarnistych materiałów węglowych jako zamiennik tradycyjnie stosowanego koksu i koksiku w procesach metalurgicznych z zakresu recyklingu, uzasadniając ten wybór względami ekonomicznymi. Zamieszczony po krótkim wstępie 1 rozdział rozprawy poświęcony jest obiektowi badań, w którym Autor w sposób kompetentny i zrozumiały podaje charakterystykę odpadów zawierających ołów oraz technologie ich przerobu metodami pirometalurgicznymi i hydrometalurgicznymi, charakteryzuje najważniejsze parametry fizykochemiczne drobnoziarnistych materiałów węglonośnych stanowiących odpad w procesie przerobu węgla w kopalniach oraz procesy wzbogacania tworzyw węglowych. Sposób prezentacji problemu jest przejrzysty i stanowi dobre uzasadnienie dla podjętej w pracy tematyki badań. Zamieszczony w rozdziale 2 cel i zakres pracy są dobrze przemyślane i wynikają wprost z przeprowadzonej literaturowej analizy problemu. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że celem rozprawy było wykonanie szeregu pomiarów laboratoryjnych, które umożliwiły ocenę warunków omawianych w pracy procesów redukcji z wykorzystaniem odpadowych materiałów węglowych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Do tego celu wykorzystano aparaturę pomiarowo – kontrolną z zakresu metod analizy termicznej Neztach, STA 449 F3, analizy gazów Gasetm™ DX4000, OXYMAT61 wraz z oprogramowaniem, przeprowadzono wytypy laboratoryjne w piecu wglębnym (firmy Czyłok, PT 40/1300) i w piecu obrotowym.

Zasadniczą część pracy stanowi rozdział 3 obejmujący badania własne Autora, w których wykorzystuje dwie grupy materiałów: tworzywa węglonośne, takie jak: pył antracytowy, pył koksowy, sadza, koksik, flotokoncentrat i miał węgla brunatnego oraz materiały metalonośne: PbO, PbSO₄ i pastę akumulatorową. Ta część zawiera szereg wyników eksperymentów, które można zasadniczo podzielić na kilka obszarów badawczych, takich jak przygotowanie materiałów do badań, analizę chemiczną, procesy redukcji wysokotemperaturowej, których rezultaty Doktorant prezentuje w formie graficznej i stabelaryzowanej. Autor na podstawie pomiarów wyznacza charakterystyki energetyczne

wybranych materiałów węglonośnych, takie jak: wartość opałowa, zawartość popiołu i zawartość części lotnych. Badania te pozwalają na wstępną klasyfikację tworzyw węglonośnych pod względem przydatności i możliwości ich wykorzystania w metalurgii. Jednym z kryteriów doboru reduktora do dalszych eksperymentów była analiza składu chemicznego wydzielających się gazów w procesie zgazowania materiałów węglonośnych. Najwyższe zawartości CO i węglowodorów w gazie uzyskano dla flotokonzentratu, który został wytypowany przez Autora do dalszych eksperymentów, drugim potencjalnym reduktorem został pył antracytowy, który uzyskał niższe parametry w tej klasyfikacji, ale zbliżone pod niektórymi względami do powszechnie stosowanych reduktorów, takich jak koks i koksik, które dla porównania zostały wykorzystane również w dalszej części eksperymentalnej. Kolejna seria badań polegała na redukcji związków ołowiu w piecu węgelnym i obrotowym, przy udziale 10% materiału węglowego w postaci sypkiej i brykietu przy temperaturze z zakresu 900-1000°C, podobną procedurę powtórzono dla przetopu pasty ołowiowej. Wysoko oceniam tą część pracy, poziom przygotowania do badań i prowadzenia eksperymentów. Wartość tej części tkwi w tym, że prezentowana problematyka jest złożona obejmuje bowiem dwa aspekty: dobór materiałów - reduktora i dobór technologii prowadzenia procesu redukcji wytypowanych materiałów ołowionośnych.

Praca została zakończona rozdziałem 4 zatytułowanym „podsumowanie” zawierającym najważniejsze informacje na temat procedur doboru materiałów i technik pomiarowych zastosowanych w części eksperymentalnej. Rozdział 4 jest w zasadzie powtórzeniem treści zawartych w rozdziale 3. Przepuszczalnie zamierzeniem Autora było uporządkowanie i usystematyzowanie najważniejszych osiągnięć zrealizowanych w pracy. Jednak zdaniem Recenzentki lepszym rozwiązaniem byłoby zwiększenie liczby rozdziałów, przez co praca zyskałaby na przejrzystości. Obecnie przyjęta forma powoduje, że część istotnych wniosków została ukryta pomiędzy stwierdzeniami czysto opisowymi znajdującymi się w tekście rozprawy i niezbyt wyraźnie wyeksponowana przez Doktoranta. Ta uwaga dotyczy również wniosków końcowych przedstawionych w rozdziale 5, które są zwięzłym podsumowaniem wyników analiz i pomiarów.

Przyjętą koncepcję i procedurę prowadzonych badań uważam za prawidłową. Jednak niezależnie od pozytywnej oceny całości pracy pewne jej fragmenty wymagają dyskusji i doprecyzowania. W szczególności najważniejsze pytania dotyczą kilku problemów:

1. W doborze reduktora do części eksperymentalnej procesu redukcji Doktorant kierował się obecnością CO i węglowodorów zawartych w części lotnej produktów zgazowania

materiałów węglonośnych, skąd wynika ta, a nie inna koncepcja wytypowania reduktorów do badań. Jak należy więc tłumaczyć spowolnienie redukcji przy pomocy CO w miarę postępu procesu?

2. Prezentowana w pracy tematyka jest złożona obejmuje bowiem kompleks ściśle powiązanych ze sobą zagadnień z zakresu doboru materiałów i parametrów procesu, a także zagadnień z zakresu termodynamiki i kinetyki reakcji redukcji, szeregu procesów i zjawisk cząstkowych, co do których istnieją różne koncepcje. Autor w pracy potraktował dość ogólnie część dotyczącą teorii kinetyki i termodynamiki procesów oraz zjawisk występujących na granicy podziału międzyfazowego węgiel – faza gazowa (CO-CO₂) i zjawisk związanych z transportem dyfuzyjnym CO do powierzchni reakcji np. powierzchni PbO. Stąd nasuwa się pytanie jaki wpływ będzie miał skład chemiczny fazy gazowej, a w szczególności CO₂ na przebieg redukcji?

3. Uwaga dotyczy również części związanej z termodynamiką i reakcjami przebiegającymi w rozpatrywanym układzie. Autor nie podaje temperaturowych zależności na stałe równowagi reakcji chemicznych prezentowanych w pracy, korzysta natomiast z komercyjnego programu o nazwie HSC, jednocześnie nie podając podstawowych informacji na temat oprogramowania. W tym miejscu pojawia się problem z interpretacją wykonanych obliczeń wartości energii Gibbsa, jakie bazy termodynamiczne zostały wykorzystane do przeprowadzenia obliczeń? Czy porównano wygenerowane wyniki z rezultatami otrzymanymi przy pomocy innych programów komercyjnych np. FactSage i Thermo-Calc?

4. Prezentowane w pracy wyniki dotyczą rzeczywistych procesów redukcji przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych, wskazane byłoby więc wykonać obliczenia ilości tworzących się faz w warunkach równowagi termodynamicznej zachodzących reakcji chemicznych dla wybranego przypadku i dokonać oceny porównawczej z wynikami eksperymentów. W tym miejscu zachęcam Doktoranta, aby w swojej dalszej pracy naukowej spróbował wzbogacić warsztat badawczy o umiejętność wykorzystania wymienionych wcześniej programów komputerowych do symulacji procesów oraz tworzenia własnych narzędzi informatycznych do obliczeń komputerowych z zakresu fizykochemii procesów metalurgicznych.

Przedstawione w recenzji uwagi i sugestie nie zmieniają końcowej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej, która wnosi wiele elementów poznawczych dla wiedzy na temat procesów recyklingu odpadów z zawartością ołowiu i doboru reduktorów węglowych

pochozących z gospodarki odpadowej stosowanej w kopalniach. Nieliczne błędy edytorskie, które znalazły się w pracy nie zmieniają ogólnego bardzo dobrego wrażenia.

Biorąc pod uwagę osiągnięte w pracy wyniki stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dn. 14 marca 2003 r (D.U. RP nr 65 z 16 kwietnia 2003 r. z pz. 595 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie pracy do publicznej obrony.

Beata Keliń

