

Recenzja


pracy doktorskiej mgr inż. Tomasza Matuły

n.t. „Zastosowanie drobnoziarnistych materiałów węglonośnych w procesach wytopu ołowiu z pasty akumulatorowej”

1. Wstęp

Temat pracy doktorskiej związany jest z pirometalurgiczną technologią recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Akumulatory tego typu stanowią znaczącą część rynku baterii i akumulatorów w kraju i na świecie, które najszerszej są wykorzystywane w przemyśle samochodowym, przemyśle maszyn budowlanych, w maszynach rolniczych i wielu innych urządzeniach elektrycznych. Ogromny rynek tych produktów w połączeniu ze stosunkowo krótkim okresem ich eksploatacji, wynoszącym średnio 3,5 roku, stwarzają i szanse i zagrożenia. Szanse dotyczą odzyskania dużych ilości ołowiu na drodze recyklingu przy zmniejszonym zużyciu energii o ok. 35-40% w porównaniu z produkcją ołowiu z surowców naturalnych. Zagrożeniem jest natomiast możliwość niepełnego recyklingu akumulatorów, co przy ich masowym występowaniu na rynku stwarzać może poważne zagrożenia dla środowiska.

Wg danych Głównego Inspektora Ochrony Środowiska w roku 2016 wprowadzono do obrotu na rynek krajowy 116 000 ton akumulatorów kwasowo-ołowiowych, w tym ponad 93 000 ton akumulatorów samochodowych. Ilość ta wskazuje, że problem recyklingu tych produktów jest istotnym zagadnieniem zarówno z ekonomicznego, jak i ekologicznego punktu widzenia. Jednym z najważniejszych etapów recyklingu jest odzysk ołowiu zawartego w paście akumulatorowej, która stanowi ok. 35-45% ogólnej masy akumulatora. W pirometalurgicznych procesach odzysku ołowiu z pasty stosuje się najczęściej reduktor węglowy w postaci koksiku. Ponieważ koszt pozyskania tego reduktora ma charakter rosnący (ze względu na deficyt węgla koksujących), uzasadnionym jest poszukiwanie innego rodzaju reduktorów węglowych i ten właśnie problem został podjęty w pracy doktorskiej mgr inż. Tomasza Matuły.



2. Ocena pracy

Praca liczy 164 strony, zawiera 44 tabele i 135 rysunków. Bibliografia pracy składa się z 89 pozycji, w tym 2 własnych publikacji (współautor).

Praca składa się z pięciu podstawowych rozdziałów:

I – Przegląd literaturowy,

II – Cel i zakres pracy,

III – Badania własne,

IV – Podsumowanie,

V – Wnioski.

W końcowej części pracy znajduje się spis literatury oraz spis rysunków i tabel.

W rozdziale pierwszym Autor dokonał przeglądu literaturowego i omówił stosowane obecnie w przemyśle główne pirometalurgiczne technologie przetwarzania pasty akumulatorowej, w tym realizowane w piecach szybowych, obrotowych, procesie pośrednim CX[®] oraz podstawy fizykochemiczne i główne wskaźniki technologiczno-produkcyjne tych procesów.

W podrozdziale dotyczącym drobnoziarnistych materiałów węglowych stosowanych w procesach recyklingu, omówiono właściwości odpadowych materiałów węglowych oraz dokonano analizy możliwości zastosowania odpadowych materiałów węglonośnych w procesach metalurgicznych.

Treść tego rozdziału stanowiącego studium bibliograficzne, należy ocenić jako adekwatną do tematu i zakresu pracy.

W rozdziale drugim Autor przedstawia cel i zakres pracy. Celem pracy jest sprawdzenie możliwości zastosowania drobnoziarnistych materiałów węglonośnych do procesu przerobu pasty akumulatorowej, jako zamienników tradycyjnie stosowanych koksu i koksiku.

Zakres pracy w obszarze badań własnych obejmuje:

- przeprowadzenie analizy termodynamicznej procesów redukcji podstawowych składników pasty akumulatorowej,
- wytypowanie drobnoziarnistych materiałów węglonośnych mogących znaleźć zastosowanie w analizowanym procesie wytopu ołowiu,
- przeprowadzenie badań redukcji tlenku ołowiu (II),
- przeprowadzenie badań redukcji siarczanu (VI) ołowiu (II),
- wykonanie badań procesu wytopu ołowiu z pasty ołowionośnej.

W przedstawionym zakresie pracy widoczny jest brak danych precyzujących ten zakres np. jakie węglonośne materiały stosowano w badaniach i w jakim zakresie temperaturowym prowadzono badania. W rozdziale tym widoczny jest też brak tezy pracy. Należy przypuszczać, że dotychczasowa wiedza wynikająca z literatury przedmiotu, dotycząca stosowania zastępczych reduktorów węglowych i paliw w procesach metalurgicznych powinna być wystarczająca do postawienia tezy pracy. Brak tezy badawczej sprawia, że badania mogą mieć charakter bardziej ogólny i mniej dokładnie sprecyzowany.

W rozdziale trzecim Doktorant zamieszcza podstawową część pracy, tj. Badania własne; część ta składa się z dziesięciu podrozdziałów. Pierwsze trzy podrozdziały (3.1; 3.2; 3.3) zawierają opis stosowanych materiałów w badaniach, opis aparatury badawczej i stosowaną metodykę badań, zaś kolejny podrozdział (3.4) zawiera analizę termodynamiczną reakcji redukcji wybranych związków ołowiu. W podrozdziale piątym (3.5) przedstawiono charakterystykę drobnoziarnistych materiałów węglonośnych stosowanych w procesach redukcji ołowiu.

W następnych pięciu podrozdziałach (3.6 – 3.10) Doktorant prezentuje wyniki zasadniczych badań wytopiania ołowiu, przy czym dwa z nich odnoszą się do laboratoryjnych badań redukcji tlenku ołowiu, siarczanu ołowiu oraz związków ołowiu zawartych w paście akumulatorowej z wykorzystaniem analizatora termicznego (firma Netzsch, model STA 449 F3 Jupiter), natomiast pozostałe dwa dotyczą badania procesu wytopiania ołowiu z pasty akumulatorowej w piecu węglonym (masa próbki ok. 400 g) oraz w skali półtechnicznej w piecu obrotowym (masa próbki ok. 15 kg).

Rozdział 4 zawiera podsumowanie wyników badań eksperymentalnych, natomiast Wnioski z przeprowadzonych badań przedstawiono w rozdziale 5.

W ocenie pierwszych trzech podrozdziałów (3.1 - 3.3) dotyczących stosowanych materiałów w badaniach, opisu aparatury badawczej i stosowanej metodyki badań, Recenzent zgłasza następujące uwagi:

- a) w odniesieniu do charakterystyki materiałów węglonośnych stosowanych w badaniach wskazane jest podanie w tabeli 12 zawartości węgla pierwiastkowego, który pełni zasadniczą rolę w procesie redukcji,
- b) w podrozdziale dotyczącym opisu aparatury badawczej nie podano wymiarów lub objętości komory roboczej zarówno pieca węglonego, jak i pieca obrotowego,
- c) w odniesieniu do metodyki badań błędnie użyto sformułowania „zgazowanie” materiałów węglonośnych (str. 57 i dalsze), podczas gdy w badaniach jest realizowany proces odgazowania.

W podrozdziale 3.4 przeprowadzono analizę termodynamiczną przebiegu reakcji redukcji bezpośredniej i pośredniej tlenku ołowiu PbO oraz siarczanu ołowiu $PbSO_4$, co pozwoliło na wybór zakresu temperatury badań. Jednak, jak słusznie zauważa Doktorant (str. 71), analiza termodynamiczna dostarcza informacji jedynie o możliwości przebiegu badanych reakcji, natomiast możliwy początek przebiegu reakcji i jej szybkość, w szczególności typu ciało stałe-gaz i ponadto współzależnych od innych reakcji np. reakcji Boudouarda, zależą od własności fizykochemicznych reduktorów węglowych, głównie od reakcyjności wobec CO_2 i stopnia rozwinięcia powierzchni.

Wytypowanymi przez Doktoranta materiałami węglonośnymi były: sadza, pył antracytowy, pył koksowy, flotokoncentrat, pył z węgla brunatnego oraz jako materiał porównawczy – koksik, stosowany obecnie w technologii przerobu akumulatorów. Wyniki badań zawartości części lotnych w tych materiałach (tabela 23) szeregują je w prawidłowej kolejności z wyjątkiem wartości podanych dla sadzy, dla której sumaryczny ubytek wynosi 35,93% - bowiem czysta sadza nie powinna zawierać żadnych części lotnych i ubytek powinien wynosić zero (chyba, że wcześniej została wyeksponowana

na warunki wykorzystujące jej własności higroskopijne). Doktorant nie podaje też, dlaczego w sadzy znajdować się ma kilkanaście procent węglanów wapnia i magnezu.

W ocenie przeprowadzonych badań nad wyznaczeniem zawartości części lotnych, należy zwrócić uwagę, że w konkluzji tych badań nie podano zawartości części lotnych w badanych materiałach – w tablicy 2.3 podano bowiem ubytki rejestrowane w czasie nagrzewania i sumaryczne ubytki. Ponadto, jakkolwiek zastosowana metoda termogravimetryczna może zostać zaakceptowana jako metoda porównawcza dla określonych badań, to należy podkreślić, że dla oznaczania części lotnych dla węgla i koksu istnieją odpowiednie normy, które należy stosować i które mogą być wtedy porównywalne z innymi badaniami.

Wraz z badaniami zawartości części lotnych, przeprowadzono również analizę gazów w nich zawartych. Wyniki tych badań zilustrowano wieloma rysunkami, brak natomiast jest danych liczbowych w postaci tabelarycznej, co byłoby tym bardziej wskazane, że na tej podstawie Doktorant wnioskuje o przydatności badanych materiałów w technologii wytapiania ołowiu z zużytych akumulatorów – powstaje pytanie, co stanowiło podstawę do tego wnioskowania?

Przedyskutowania wymaga również stwierdzenie zamieszczone na stronie 84, wiersz 10 od góry: „W przypadku miazgu węgla brunatnego proces zgazowania rozpoczynał się od 20 minuty w temperaturze ok. 450°C. Wynika to z faktu, iż materiał ten zawiera mniej węgla i posiada niższą temperaturę zapłonu”. Powstaje w tym przypadku pytanie: czy w atmosferze beztlenowej jaka występuje w badanym układzie, można mówić, że ma miejsce zapłon materiału? Ponownie należy zwrócić uwagę w tym miejscu, że badany jest proces odgazowania, w atmosferze beztlenowej, a nie proces zgazowania węgla, który może przebiegać z udziałem O_2 i/lub CO_2 .

W podrozdziale 3.6 przedstawiono wyniki redukcji tlenku ołowiu z wykorzystaniem jako reduktora flotokoncentratu, pyłu antracytowego oraz koksiku, zarówno w postaci sypkiej, jak i zaglomerowanej. Redukcję prowadzono w zakresie temperatury 900-1000°C w przedziałach co 25°C stosując technikę termogravimetryczną. Rejestrowane zmiany masy interpretowano, jako zmiany związane z procesem redukcji PbO. Wyniki tych badań wykazały, że:

- ziarnistość materiału węglonośnego nie ma większego wpływu na przebieg procesu redukcji z wyjątkiem jednego przypadku (pył antracytowy, temp. 900°C); zarejestrowane różnice masy próbek pomiędzy odpowiednimi wynikami, nie przekraczały 1,0% mas.
- wzrost temperatury redukcji wpływa na zwiększenie ubytku masy próbek, szczególnie w przypadku stosowania flotokoncentratu oraz pyłu antracytowego,
- w kilku przypadkach zarejestrowano zmianę przebiegu krzywej w końcowym etapie, co wskazywałoby na częściową reoksydację metalicznego ołowiu; potwierdzają to badania z zastosowaniem argonu, jako gazu osłonowego.

Istotnym mankamentem w analizie wyników tej części badań jest nieuwzględnienie w interpretacji przebiegu redukcji zawartości części lotnych w stosowanych materiałach węglonośnych, co może prowadzić do błędnych wniosków. Należy sądzić, że efektem tego są dane przedstawione na rys. 77,

przedstawiające zmianę masy próbki przy zastosowaniu flotokonzentratu, jako reduktora. Krzywe zmian masę przyjmują wartości poniżej dopuszczalnych, określonych przez zawartość ołowiu w próbce. Zwraca uwagę fakt, że właśnie flotokonzentrat jest materiałem o najwyższej zawartości części lotnych. Ponadto, nie przeprowadzono analizy sumarycznych wyników badań zestawionych w tabeli 28, odnośnie wpływu jakości badanych reduktorów węglowych na przebieg redukcji, bowiem taki był cel prowadzonych eksperymentów. Ze względu na badania wpływu kilku zmiennych na wielkość zmiany masy próbki, wskazane byłoby zastosowanie w tej analizie metody korelacji i regresji wielokrotnej.

Badania dotyczące redukcji siarczanu ołowiu (podrozdz. 3.7) prowadzono stosując tę samą metodykę i rodzaj materiałów węglonośnych oraz warunki temperaturowe procesu. W porównaniu z wynikami badań redukcji tlenku ołowiu PbO, stwierdzono niejednoznaczny wpływ temperatury na przebieg krzywych termograwimetrycznych, tzn. wzrost temperatury nie zawsze powodował zwiększenie ubytku masy. Również niejednoznaczny jest wpływ zmiany postaci tych materiałów z sypkich na zaglomerowane – w przypadku stosowania pyłu antracytowego i koksiku postać zaglomerowana powoduje zmniejszenie ubytku masy, natomiast w przypadku flotokonzentratu – zwiększenie ubytku masy.

W opracowaniu wyników na uwagę zasługuje przedstawienie przebiegu krzywej termograwimetrycznej na tle prostej odnoszącej się do masy ołowiu metalicznego w próbce (rys. 100 – 102). Pozwala to bezpośrednio ocenić różnicę we wpływie badanych materiałów węglonośnych na efektywność procesu.

W następnym etapie (podrozdz. 3.8) prowadzono badania na rzeczywistym materiale przemysłowym tj. paście akumulatorowej, wykorzystując również technikę termograwimetryczną. Na podstawie wcześniejszych wyników wytypowano trzy rodzaje materiałów węglonośnych: pył antracytowy, flotokonzentrat oraz koksik, zarówno w postaci sypkiej, jak i aglomeratu. Eksperymenty prowadzono w temperaturze 1000 i 1200°C. W badaniach tych prowadzono także analizę gazów na zawartość CO, CO₂, O₂ oraz 6 rodzajów węglowodorów.

Wyniki tych badań pozwoliły na uściślenie warunków eksperymentów dla następnego etapu badań (podrozdz. 3.9) tj. przetapiania redukcyjnego pasty akumulatorowej w powiększonej skali; masa próbki umieszczonej w tyglu w piecu wgłębnym wynosiła 400 g. Temperaturę procesu 1200°C ustalono na podstawie dotychczasowych wyników badań termograwimetrycznych i danych literaturowych, zaś reduktorami były: pył antracytowy, flotokonzentrat i koksik w ilości 8; 10 i 12% mas. Głównym wskaźnikiem wydajności procesu przetapiania redukcyjnego pasty ołowiowej była procentowa ilość uzyskanego ołowiu metalicznego w stosunku do ołowiu całkowitego zawartego w paście. Stwierdzono, że możliwe jest osiągnięcie uzysku w zakresie od 98,5 do 99,4% mas. metalicznego Pb. Widoczny jest jednak brak dyskusji nad wynikami innych wariantów badań w których uzyskano niższe wartości uzysku ołowiu metalicznego (exp. nr 12; 24 i 36). Komentarz do

tych wyników należy uznać za wskazany nie tylko ze względu na aplikacyjny charakter pracy, ale głównie ze względów poznawczych.

W ostatnim etapie badań (podrozdział 3.10) Doktorant przeprowadził próby przetapiania redukcyjnego pasty ołowiowej w piecu obrotowym w skali półtechnicznej, tj. w warunkach najbardziej zbliżonych do przemysłowych. – masa próbki wynosiła 15 kg. Eksperymenty prowadzono w temperaturze 1200°C. Podstawowym wskaźnikiem efektywności przebiegu procesu przetapiania był procentowy uzysk ołowiu metalicznego, podobnie, jak w badaniach przetapiania pasty w tyglu. Badania wykazały, że w tych warunkach we wszystkich trzech przypadkach stosowania różnych reduktorów wskaźnik ten osiągał zbliżone wartości, kształtował się bowiem w zakresie 79,6 – 82,5%. Zawartość ołowiu w fazie metalicznej wynosiła powyżej 99% mas.

W rozdziale czwartym Doktorant dokonuje podsumowania wyników badań własnych poczynszyszy od selektywnych badań poszczególnych składników pasty akumulatorowej z wykorzystaniem pięciu różnych rodzajów materiałów węglonośnych oraz koksiku, jako „standardowego” reduktora odniesienia a kończąc na badaniach w piecu obrotowym w skali półtechnicznej, przy zastosowaniu dwóch materiałów węglonośnych i koksiku. W rozdziale tym, podobnie, jak i wcześniej, analiza wyników opiera się na bezpośrednim porównaniu wartości otrzymanych danych, brak jest natomiast statystycznej analizy wpływu badanych zmiennych na podstawowe wskaźniki procesu. W kilku przypadkach (tabele 28; 32 – 34), wskazane byłoby wykorzystanie analizy regresji i korelacji wielorakiej, ze względu na oddziaływanie kilku zmiennych na podstawowe wskaźniki badanego procesu. Wykorzystanie narzędzi matematycznych do opisu badanych zjawisk jest obecnie standardowym postępowaniem w pracach naukowo-badawczych.

W rozdziale piątym rozprawy, Doktorant formułuje wnioski, że możliwe jest efektywne zastąpienie koksiku stosowanego w pirometalurgicznej technologii recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych, tańszymi materiałami węglonośnymi takimi, jak pył antracytowy i flotokoncentrat.

3. Konkluzja recenzji

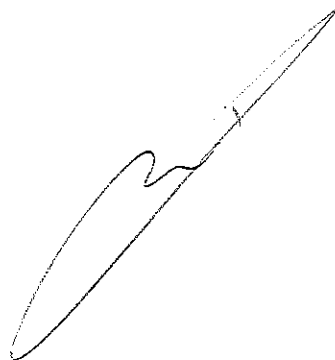
W ocenie całości przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej należy stwierdzić, że mgr inż. Tomasz Matuła wykazał się dobrą znajomością przedmiotowej literatury i ugruntowaną wiedzą z zakresu procesów metalurgicznych. Pozwoliło mu to opracować spójny i logiczny plan badań, których realizacja umożliwiła osiągnięcie zakładanego celu rozprawy doktorskiej.

W ocenie recenzowanej pracy należy podkreślić szeroki zakres prowadzonych badań oraz kwalifikacje badawcze Doktoranta niezbędne w prowadzeniu trudnych i złożonych badań eksperymentalnych w wysokich temperaturach.

Wymienione wcześniej niedostatki w opracowaniu wyników badań i przedstawione uwagi, nie umniejszają znacząco wartości aplikacyjnej całości pracy a także jej aspektów poznawczych, mogą wskazywać natomiast kierunek dalszych badań dla wyjaśnienia niektórych współzależności a także mechanizmu opisywanych zjawisk.

Przy opracowaniu redakcyjnym rozprawy Autor nie uniknął wielu drobnych błędów typu edycyjnego (znaki interpunkcyjne, przestawienia liter lub wyrazów i in.), które wykazano w załączniku do recenzji.

W konkluzji dokonanej oceny stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymogi Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim oraz Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



Załącznik do recenzji (dostrzeżone błędy i nieprawidłowości)

- s. 1. w tytule pracy powinno być „...w procesach wytapiania...” a nie „...w procesach wytopu...”;
- s.4,5: - rys. 1 i rys. 2 – powinno być: „Kształtowanie się cen węgla...” a nie „Wzrost cen węgla...”
- s.5: - 7 wiersz od dołu: brak przecinka przed wyrażeniem: „jak i wtórnych...”;
- s.6: - 2 wiersz od dołu: powinno być „metalonośny: a nie „metalonośnych”;
- s.18: - 3 wiersz od dołu: powinno być „usunięcie” a nie „usunięcia”;
- s.19: - 5 wiersz od dołu: powinno być: „tys.” a nie „tyś”;
- s.21: - tabela 7: czy przepływ oleju wynosi 500 Nm³/s.?
- s.25: - 12 wiersz od góry: zamiast „nadmiernej emisji”, powinno być „nadmierną emisją”;
- s.26: - 7 wiersz od góry: powinno być „ze względu” a nie „ze względów”;
- s.48: - 2 wiersz od dołu: zbędna kropka po słowie „jest.”;
- s.54: - tabela 15: wskazane byłoby podanie wymiarów geometrycznych tygła,
- s.55: - tabela 16: wskazane byłoby podanie wymiarów geometrycznych pieca obrotowego,
- s. 57: - 3 wiersz od góry: Doktorant stosuje pojęcie „zgazowania” paliwa, podczas, gdy w rzeczywistości omawiany jest proces jego odgazowania,
- s.57: - 9 wiersz od góry – powinno być „tę” a nie „tą”;
- s. 58: - 6 i 7 wiersz od dołu: brak interpunkcji,
- s. 59: - 6 i 7 wiersz od góry: znaki interpunkcyjne,
- s. 62: - 6 wiersz od dołu: powinno być „ładowanie”, zamiast „wsadowanie”;
- s. 75: - 9 wiersz od dołu: powinno być „związany był z odparowaniem”, zamiast „związany był z „odparowanie”;
- s.97: - 7 wiersz od dołu: brak słowa „występuje” przed słowem „wyraźny”;
- s.98: - rys. 83 i rys. 84: w opisie rysunku powinno być: „pył antracytowy” a nie „antracyt”;
- s. 118: - 3 wiersz od góry: brak interpunkcji,
- s. 132: - 7 wiersz od dołu: powinno być „We wszystkich...” a nie „W wszystkich...”;
- s. 132: - 6 wiersz od dołu: zbędne słowo „to”;
- s. 132: - 4 wiersz od dołu: powinno być „cechowała się”, a nie „cechował się”;
- s. 134: - 6 wiersz od dołu: brak znaku interpunkcji,
- s. 135: - 12 wiersz od dołu: brak znaków interpunkcyjnych,
- s. 136: - 6 wiersz od dołu: powinno być „z wykorzystaniem flotokoncentratu”.