

Wydział Energetyki i Paliw

Kraków, 17.11.2017

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Pana mgr Tomasza Wilkosza

pt. „Rozkład tlenków azotu na katalizatorach tlenkowych na monolitach metalicznych ze stali austenicznej 1H18N9T”

Praca doktorska Pana mgr Tomasza Wilkosza pt. „Rozkład tlenków azotu na katalizatorach tlenkowych na monolitach metalicznych ze stali austenicznej 1H18N9T” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

OCENA WYBORU TEMATYKI

Tematem rozprawy jest opracowanie syntezy katalizatora do rozkładu NO w gazach odlotowych ze stacjonarnych źródeł energetycznych – elektrowni, elektrociepłowni, kotłów węglowych małej i średniej mocy. Tematyka jest bardzo ważna i aktualna ze względu na coraz bardziej zaostrzane przepisy dotyczące oczyszczania gazów odlotowych. Dodatkowym pozytywnym aspektem pracy jest fakt, iż została wykonana w ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013. Wyniki pracy mają być częścią wdrożenia. Rozmowy dotyczące wdrożenia prowadzone są z firmami takimi jak EDF, Rafako, Polski Węgiel, Cebud, Budkot, Perun i Defro.

OCENA MERYTORYCZNA PRACY

Przedstawiona do oceny praca zawiera 109 stron, 49 rysunków (w tym 15 w Części Teoretycznej, 10 w części Aparaturowej i 24 w Części Doświadczalnej) oraz 16 tabel (3 w Części Teoretycznej oraz 13 w części Doświadczalnej). Praca składa się ze Wstępu (rozd.1), Części literaturowej (rozdziały 2-5), Części Aparaturowej (rozd.6) oraz Części Doświadczalnej (zawierającej rozdz.7-12). Jest to trochę nietypowy układ, gdyż, moim zdaniem, Część Aparaturowa jest nierozłącznie związana z Częścią Doświadczalną i powinna być do niej włączona. Niemniej jednak muszę zaznaczyć, że jest to uwaga tylko porządkowa, która nie wpływa na poziom pracy.

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 20 66, +48 12 617 21 55, fax +48 12 617 45 47
e-mail: wpebiuro@agh.edu.pl



Praca zawiera następujące rozdziały:

Rozdz 1: Wstęp

Rozdz. 2. Opis struktury austenicznej stali

Rozdz 3: Wpływ dodatków stopowych stali na jej właściwości

Rozdz 4: Korozja metali

Rozdz 5: Bezpośredni rozkład tlenków azotu

Rozdz 6: Metody badań i użyta aparatura

Rozdz 7: Synteza katalizatora na-monolicie ze stali 1H18N9T/1.4541/AISI 321

Rozdz.8. Aktywność katalityczna

Rozdz.9. Współpraca wdrożeniowa

Rozdz. 10. Podsumowanie

Rozdz.11. Literatura

Rozdz.12. Spis rysunków i tabel.

Cel pracy został jasno i precyzyjnie sformułowany.

.....**Wstęp literaturowy** (rozdz 2-4) przedstawia krótko opis bazowego materiału, który wykorzystano przy syntezie katalizatora. Opisano strukturę stali austenicznej, wpływ dodatków stopowych stali na jej właściwości oraz warunków tworzenia się tlenku metalu na granicy fazy metalicznej i powietrza. Rozdział 5 omawia problem bezpośredniego rozkładu tlenku azotu na tlen i azot. W rozdziale tym Autor dokonał przeglądu badanych w literaturze katalizatorów opartych na zeolicie CuY i Cu-ZSM-5 (promowanych pierwiastkami metali ziem rzadkich), tlenków metali o słabym wiązaniu metal-tlen, tlenków Sr-Fe z wakanjami tlenowymi, perowskitów, tlenków metali ziem rzadkich i ich mieszanin z tlenkiem baru lub metali ziem alkalicznych naniesionych na nośnik z metalu ziem rzadkich oraz spinelu kobaltowego Co_3O_4 . Dużą część rozdziału stanowi dyskusja właściwości katalizatora na bazie stali opatentowanego w Zespole Katalizy środowiskowej Wydziału Chemii UJ. W rozdziale tym przedyskutowano ponadto, opierając się na literaturze, mechanizm rozkładu tlenku azotu. Istotnym problemem dla katalizatorów do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych z energetycznych źródeł stacjonarnych może być obecność innych związków znajdujących się w tych gazach. Biorąc pod uwagę ten aspekt, Autor przedyskutował wpływ tlenu, CO_2 , CO, wody, SO_2 oraz rolę cząstek węglowych na rozkład NO. Omawiane zagadnienia oparto na dyskusji 181 pozycji literaturowych, z których znaczna część pochodzi z lat 1990 do 2016.

Przy czytaniu części Literaturowej nasunęły mi się pewne pytania i uwagi:

- Str.20, l-5: stwierdzenie „Podobnie Ishihara ...badając wpływ częściowego podstawienia w pozycji B perowskitów ... stwierdzili, że metale takie, jak Mg, Ni, Co i inne są skuteczne...” Takie stwierdzenie jest nieprecyzyjne. O jakie „inne metale” chodzi?
- Str 21, l +11 „Imanaka i współpracownicy badali tlenki baru zmieszane z tlenkami ziem rzadkich...”. Zdanie nieprecyzyjne, o jaki typ mieszania chodzi? Np. mieszanie mechaniczne?
- Str 254, rys.6. Z rysunku wynika, że selektywność do N_2 w temperaturze poniżej $250^{\circ}C$ jest mniejsza od 100 %. Sugeruje to, że zarejestrowano inne produkty rozkładu NO. Jakże?
- Str 27, l +6: „katalizator na bazie platynowanego tlenku cyny”. Poproszę o bliższe wyjaśnienie.

- Str 37, ostatni paragraf. Badane w pracach [177-179] katalizatory zawierały nie sadzę, jak napisał Autor pracy, lecz węgiel aktywny.

Podsumowując, mimo podanych uwag, **uważam Część Literaturową za cenną i dobrze oddającą obecny stan literatury.**

Część Aparaturowa wskazuje na szeroki i właściwy dobór metod badawczych zastosowanych w przedstawionej do oceny pracy. Do tej części mam trzy drobne uwagi (pytania):

- Str 45, tytuł rozdz 6.1.3 „Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X lampy magnezowej”. Standardowo spektrometry XPS wyposażone są w lampę Al, ewentualnie Al i Mg, a zatem nie ma potrzeby zaznaczania tego w tytule, tylko w opisie użytej aparatury. Umieszczenie takiej informacji w tytule stwarza wrażenie, jakby to była osobna metoda badawcza.
- Str 45-46, opis metody XPS. Do którego piksu referencyjnego wykonano standaryzację energii wiążącej?
- Str 46, l+6. Spektroskopia UV/Vis jest stosowana nie tylko do badania związków organicznych, a zatem to zdanie nie jest do końca prawdziwe.

Część Doświadczalna obejmuje badania własne Autora. W **rozd. 7** opisano szczegółowo badania nad syntezą katalizatora na monolicie ze stali 1H18N9T/1.4541/AISI 321. Przebadane zostały różne elementy preparatyki i ich wpływ na skład fazowy i chemiczny warstwy tlenkowej. Określono wpływ temperatury i czasu wygrzewania w powietrzu, modyfikacji chemicznej pierwotnych warstw tlenkowych, utleniania i redukcji warstwy tlenkowej zmodyfikowanej chemicznie.

Wykonano ponadto **testy aktywności katalitycznej w warunkach przemysłowych** (na boczniku gazów odlotowych elektrowni Łęg-Kraków) oraz laboratoryjnych. Jest to rozdział szczególnie ważny, gdyż, obok właściwości poznawczych, dowodzi on możliwości zastosowania w praktyce otrzymanego katalizatora.

W rozdziale 10 umieszczono podsumowanie i wnioski, z których do szczególnie istotnych należy zaliczyć:

1. Opracowanie szczegółów metody preparatyki katalizatora tlenkowego bezpośrednio na ściankach monolitu ze stali.
2. Wykazanie zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych, iż preparowany katalizator jest aktywny w procesie usuwania NO bez dodatku czynnika redukującego, jakim jest amoniak.
3. Określenie fazy o największej aktywności.
4. Stwierdzenie, iż skład stali, a w szczególności zawartości Ti i Si powoduje znaczne różnice w składzie powierzchniowych części warstwy tlenkowej.
5. Stwierdzenie, iż powierzchniowe warstwy tlenkowe wskazują na silną segregację części pierwiastków, co przypisano różnicom w powinowactwach do tlenu i różnicom temperatury Tammana tych metali.

Podsumowując **praca zawiera wartościowy materiał doświadczalny i wnosi nowe informacje do badań nad katalizatorami do oczyszczania gazów odlotowych z tlenu azotu NO**. Istotne znaczenie ma przy tym fakt badań w warunkach rzeczywistych w zakładzie energetycznym.

UWAGI O CHARAKTERZE DYSKUSYJNYM

Szczegółowa analiza tekstu nasunęła mi następujące pytania dotyczące Części Doświadczalnej:

- Str 59 – przedstawiona tabela jest trudna do śledzenia. W podpisie tabeli powinno być zdefiniowane oznaczenie WT/a i WT/b. Jaka jest dokładność oznaczenia składu? Czy 2-gie miejsce po przecinku jest liczbą znaczącą?
- Str 61, tabela 8: jaką metodą wyznaczono skład? Z tekstu domyślam się, że chodziło o EDX, ale powinno to być jasno zaznaczone w podpisie tabeli. Dodatkowo na str 42, l+3, Autor stwierdza, iż „informacja z metody EDX może pochodzić z obszaru, punktu lub linii”. Jak się to ma zatem do danych w Tabeli 8?
- Str 68: XPS pozwala na ocenę grubości warstwy, do której nastąpiła segregacja. Myślę, że w przyszłości byłoby interesujące wykonanie takich badań.
- Str 73, l-10. Opis stwierdza, iż próbki celem modyfikacji jedno lub dwukrotnie zanurzano w roztworze...” Opis ten nie jest dostatecznie nieprecyzyjny. Potrzebne są dodatkowe szczegóły: (a) jak długo trwał taki zabieg? (b) w jakiej temperaturze był prowadzony? (c) jakie było stężenie użytego roztworu?
- Poproszę o bliższe wyjaśnienie rys.48.
- Str 89, rys. 49. Wydaje mi się, że na osi y powinien być stopień konwersji NO, a nie c(NO)[%]. „c” jest zwykle zarezerwowane dla stężenia. Powoduje to, iż rysunek jest trudny do zrozumienia.
- Trochę zabrakło mi w części Doświadczalnej spisu publikacji Autora związanych z przedstawioną do oceny pracą.
- W tekście występuje pewna ilość błędów językowych lub gramatycznych.

Przedstawione uwagi krytyczne i pytania mają charakter polemiczny i nie podważają mojej pozytywnej oceny o rozprawie Pana mgr Tomasza Wilkosza.

OCENA KOŃCOWA

Przedstawiona do oceny praca Pana mgr Tomasza Wilkosza pt. „Rozkład tlenków azotu na katalizatorach tlenkowych na monolitach metalicznych ze stali austenicznej 1H18N9T” stanowi oryginalny dorobek naukowy Doktoranta. Tematyka badań jest istotna z punktu widzenia otrzymywania nowych, ulepszonych katalizatorów do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych ze spalania paliw stałych. Praca zawiera istotny pod względem naukowym materiał, prace doświadczalne zostały dobrze zaplanowane i poprawnie opracowane. Szczególnie istotny jest fakt przetestowania otrzymanego katalizatora w warunkach przemysłowych.

Przedstawiona do oceny praca potwierdza możliwości prowadzenia przez mgr Tomasza Wilkosza dalszych samodzielnych badań naukowych. Stwierdzam zatem, iż rozprawa doktorska mgr Tomasza Wilkosza spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Pana Tomasza Wilkosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.