

Dr hab. inż. Piotr Kapias, emerytowany prof. IMN  
Ul. Domeyki 34  
44-105 Gliwice

**Recenzja pracy habilitacyjnej dr inż. Stanisława Małeckiego  
pt.: „Wpływ reakcji między siarczkami i siarczanami  
na produkty termicznej redukcji siarczanów”**

**Autor monografii: Stanisław Małecki**

**1. Podstawa opracowania recenzji:**

Umowa o dzieło zawarta w dniu 26.10.2017 r w Krakowie pomiędzy Akademią Górniczo – Hutniczą im. Stanisława Staszica z siedzibą w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, (...), reprezentowaną przez Dziekana Wydziału prof. dr hab. inż. Tadeusza Knycha a Panem dr hab. inż. Piotrem Kapiasem.

**2. Ocena zakresu tematycznego.**

Praca zawiera elementy, które charakteryzują opracowania, monografie o wysokim, wszechstronnym poziomie naukowym. Mam tutaj na myśli:

- ✓ jasno zarysowany obszar badawczy,
- ✓ wnikliwe rozpoznanie przedmiotu badań na podstawie przeglądu literaturowego, wykorzystanie nowoczesnych technik i metod stosowanych w zakresie wszechstronnego badania rozpatrywanego układu (termograwimetria, rentgenowska analiza fazowa, analiza chemiczna). Zgromadzony w monografii materiał może być wykorzystany nie tylko do rozwoju technologii w obszarze inżynierii materiałowej ale również do kształcenia w tym obszarze studentów i kadry inżynieryjno - technicznej.
- ✓ Praca posiada jasno sformułowaną tezę (str. 47): „W pracy postanowiono wykazać, że pierwotnym produktem redukcji siarczanu jest siarczek, a obecność innych składników zależy w głównej mierze od przebiegu reakcji między siarczkiem i siarczanem oraz możliwości redukcji powstającego tlenku”. Udowodnienie postawionej tezy było przedmiotem obliczeń termodynamicznych oraz eksperymentów prowadzonych przy zastosowaniu różnej aparatury.
- ✓ Zawartość monografii jest spójna z założonym celem.

### 3. Ocena kompozycji pracy.

Kompozycja pracy jest właściwa. Strumień informacji przekazywanych przez autora w teście monografii nie zaburza toku myślenia zainteresowanego czytelnika w trakcie jej studiowania i analizy.

Praca składa się z kilku części:

W I części pracy autor wprowadza w istotę problematyki stanowiącej przedmiot pracy, podając podstawowe właściwości siarczanów, minerały w postaci których zazwyczaj występują itp. Podaje również znaczenie siarczanów w niektórych procesach metalurgicznych wskazując słusznie na procesy otrzymywania ołowiu z surowców wtórnych i proces spiekania koncentratów cynku i ołowiu na maszynie spiekalniczej Dwight Loyda, jak również w przypadku siarczanu wapnia (II) w procesie konwersji SO<sub>2</sub> do siarki elementarnej. W przypadku siarczanu baru autor wskazuje na perspektywę jego zastosowania jako substancji stosowanej aktywnie w technologii oczyszczania ścieków.

II część pracy stanowi obszerny przegląd literaturowy dotyczący procesów redukcji siarczanów Mg, Ca, Sr i Ba przy zastosowaniu H<sub>2</sub>(g) lub CO(g) w różnych konfiguracjach z innymi gazami takimi jak Ar (g), CO<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>(g). W konkluzji tych informacji autor stwierdza że: „ w przypadku redukcji niektórych siarczanów możliwym jest więc otrzymywanie metali. Zależy to od temperatury procesu oraz składu fazy gazowej.” i dalej: „Dokonany przegląd literaturowy nie stawia żadnych relacji między termodynamiką procesu a wynikami eksperymentalnymi. W żadnej z prac nie próbowano porównać uzyskanych wyników, np. z diagramami fazowymi Kellogga [103, 104] (str.44).”

W kolejnej III części pracy autor dokonał analizy termodynamicznej układów złożonych z siarczanów Mg, Ca, Sr i Pb. W wyniku tej analizy zamieścił wykresy przedstawiające zależność standardowej entalpii swobodnej  $\Delta G^\circ_T$  analizowanych reakcji od temperatury. W szczególności autor ocenił przy pomocy narzędzi termodynamicznych układy złożone z siarczanu metalu, siarczku metalu, tlenku metalu i dwutlenku siarki - lub alternatywnie - siarczanu metalu, siarczku metalu, wodoru lub siarczanu metalu wodoru i tlenku metalu, pary wodnej i SO<sub>2</sub>. Wyniki obliczeń zostały przedstawione na licznych wykresach przedstawiających zmiany standardowej entalpii swobodnej badanych reakcji od temperatury. W gruncie rzeczy na tych, na innych wykresach oraz w tekście autor nieluszenie stosuje pojęcie entalpii swobodnej oznaczanej zwyczajowo jako  $\Delta G$  w miejsce standardowej entalpii swobodnej oznaczanej w literaturze światowej jako  $\Delta G^\circ_T$ . Kierując się informacjami podanymi w pracy przez autora z punktu widzenia termodynamicznego, a ściślej reguły faz Gibbsa na rysunkach przedstawione są wyniki badań układów nierównoważnych termodynamicznie, a mianowicie pamiętając o tym, że liczba faz Gibbsa wynosi  $S=n-f+2-r$ , gdzie S-liczba swobody układu, n – liczba składników, f – liczba faz obecnych w układzie, r – liczba więzów to wówczas dla poszczególnych reakcji stanowiących przedmiot analizy otrzymuje się następującą liczbę stopni swobody 9dla przykładu):

Rys.4.1..10                      reakcja 1: S=1,    reakcja 2: S=2,    reakcja 3: S=3

Dla przykładu w przypadku reakcji 3 dla oceny zachowania się układu uzyskany wynik wskazuje na to, że o ile w przypadku reakcji 1 ustalenie ciśnienia albo temperatury albo składu początkowego układu jednoznacznie określa stan równowagi układu, to w przypadku reakcji 3 aby ustalić skład równowagowy układu należy podać trzy parametry stanu np. ciśnienie, temperaturę i skład wyjściowy układu. W tym świetle nie jest jasne w jaki sposób autor obliczył wartości temperatur ,od których możliwe jest powstawanie tlenku przedstawione w Tabl.4.1

W dalszej części analizy termodynamicznej autor posługuje się diagramami Kellogga sporządzonymi przy pomocy programu HSC do przedstawienia równowag fazowych w układach Pb-S-O (rys.4.11, 12. I 13) Czyni to również w końcowej części pracy - w podsumowaniu - w stosunku do układu Sr-S-O



(rys.8.1), Ca-S-O (rys.8.2) i Mg-S-O (rys.8.3). nie podając jednak wersji stosowanego od dziesiątek lat programu.

W stosunku do tych wykresów można mieć szereg wątpliwości i zastrzeżeń:

- Osie wykresów nie mają jednostek. Wykresy zostały wyjęte z programu HSC bez stosownego przystosowania do analizy naukowej, a przede wszystkim publicystycznej. W domyśle, oraz zgodnie z opisem programu HSC cząstkowe ciśnienia składników fazy gazowej wyrażane są w atmosferach. Na wykresach powinien to być oczywiście  $\log(p/\text{atm})$ .
- Spoglądając na wykresy Kellogga na rys.4.12 (str. 37) oraz rys. 8.1 (str. 127) jest widoczne, że początek osi odciętych, czyli logarytmu dziesiętnego prężności tlenu w układzie to odpowiednio  $10^{-25}$  atm i  $10^{-60}$  atm. Zakładając, że ciągle mamy do czynienia z gazami doskonałymi, to wówczas w świetle równania stanu gazu doskonałego liczba cząstek w przestrzeni reakcji (w układzie wynosiłaby odpowiednio: dla układu termodynamicznego przedstawionego na rys.4.12 –  $7.54 \cdot 10^{-1}$  cząsteczki tlenu/m<sup>3</sup>, natomiast dla układu reprezentowanego na rys 8.1 –  $6.38 \cdot 10^{-36}$  cząsteczki tlenu/m<sup>3</sup>. W kontekście tych rezultatów rodzi się pytanie: czy dla rozpatrywanych układów jest sensowne stosowanie narzędzi termodynamicznych typu diagramy Kellogga do analizy równowag fazowych?

W kolejnej IV części pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych redukcji wybranych siarczanów metali. Badania przeprowadzono metodą termogravimetryczną w różnych temperaturach i przy różnym składzie fazy gazowej.

Badania redukcji siarczanów w atmosferze CO(g) prowadzono na preparatach proszkowych o jednakowej w przybliżeniu masie w specjalnie do tego celu zaprojektowanej i wykonanej aparaturze przedstawionej na rys. 5.1. Autor był jednym z wykonawców projektu tej aparatury. Każdy pomiar wykonywano trzykrotnie a prezentowane w pracy wyniki przedstawiają wartość średnią. Próbkę wprowadzano do nagrzanego wcześniej pieca do temperatury procesu. Proces redukcji prowadzony był w warunkach izotermicznych. Temperaturę w przestrzeni reakcji utrzymywano z dokładnością z dokładnością  $\pm 2$  deg.

Badania redukcji siarczanów za pomocą H<sub>2</sub>(g) prowadzono metodą termogravimetryczną przy wykorzystaniu termoanalyzera TA-1 firmy Mettler. Próbkę ogrzewano z prędkością 25K/min do warunków izotermicznych w strumieniu wodoru o natężeniu przepływu wynoszącym 15 dm<sup>3</sup>/h.

Wyniki prac eksperymentalnych przedstawiono w postaci licznych wykresów stanowiących podstawę do ich analizy i interpretacji. Aby tego dokonać warto zwrócić uwagę na następujące fakty, które mogą mieć wpływ na jakość uzyskanych wyników i ich interpretację, a mianowicie:

- Autor nie podaje czystości stosowanych w procesie redukcji gazów CO(g), H<sub>2</sub>(g), Ar(g) i nie komentuje wpływu tej cechy na warunki redukcji mimo, że w tablicach Tab. 6.5 i Tab. 6.7 przytacza „obliczone wartości prężności tlenu przy różnej zawartości. CO(g) w fazie gazowej.” rzędu  $10^{-17}$  -  $10^{-22}$  atm. i w tab.6.7  $10^{-11}$  –  $10^{-20}$  atm.,
- Autor nie precyzuje od jakiego momentu został liczony ubytek masy próbki. W przypadku redukcji próbki przy pomocy CO(g) fakt ten jest zupełnie nie do oceny. W przypadku redukcji próbki wodorem w termowadze Mettler, biorąc po uwagę podaną przez autora szybkość nagrzewania próbki (25 deg/min) i przyjmując, że czas procesu liczono od rozpoczęcia procesu ogrzewania to osiągnięcie temperatury „temperatury izotermicznej” procesu na poziomie 900 – 1000K wymagałoby ok. 20 – 30 min. Tymczasem jak to jest widoczne na rys.7.1, rys. 7.2, rys. 7.5rys. 7.6 znaczna, a nawet przeważająca chemiczna przemiana próbki już nastąpiła.

- Do opisu wyników uzyskanych w trakcie eksperymentów autor – jak twierdzi – wykorzystał zależność (6.1), wybraną " spośród wielu znanych zależności tak, aby najlepiej opisywała punkty pomiarowe. Zakłada ona limitowanie szybkości procesu wskutek transportu reagentów poprzez warstwę produktów procesu reakcji." Krzywe widoczne na rys.6.1 – 6.11 wykazują wyraźnie punkt przegięcia, których nie wykazuje funkcja zdefiniowana przez równanie (6.1) przy stałych parametrach  $k$ ,  $A$ .. Zastosowane równanie kinetyczne (6.1 i dalsze tego typu) nie zostało ustalone na podstawie jakiegoś konkretnego modelu teoretycznego, który wyjaśniałby mechanizm dyfuzji nawet w aspektach jakościowych a więc, czy postulowany w pracy rodzaj dyfuzji ma charakter ekwimolarny czy też nieekwimolarny.
- Ostateczne zastosowane równanie kinetyczne w postaci równania 6.1, wyprowadzone dla procesu dyfuzji przez warstwę produktów procesu jest niespójne a nawet sprzeczne z wnioskiem formułowanym na podstawie wyznaczonej energii aktywacji tj. z tezą, że o szybkości procesu decyduje szybkość reakcji chemicznej na powierzchni ziarna. Pewnym niedostatkiem jest to, że autor opierając się na tym modelu dyfuzyjnym, w gruncie rzeczy nie przedstawia jego istoty.

#### 4. Ocena sposobu wyłożenia materiału i jego ujęcie.

Materiał zawarty w pracy został wyłożony i ujęty w sposób nie budzący zastrzeżeń. Praca obfituje w liczne rysunki, fotografie i tablice objaśniające istotę poruszanych problemów i umożliwiającą ich właściwe przemyślenie i zrozumienie.

Oznaczenia, symbole itp. używane w pracy (poza wspomnianymi wyżej) są zgodne ze stosowanymi w tej dziedzinie oraz z układem Jednostek SI.

Praca liczy ogółem 139 stron. Widoczna jest dbałość autora o przekazanie kompletnej informacji dotyczącej poruszanej problematyki. Zawiera 107 pozycji literaturowych. Autor wielokrotnie cytuje literaturę nie tylko współczesną ale również sprzed 30-tu i więcej lat. Z jednej strony wzbogaca to pracę ponieważ daje przegląd wysiłków badawczych w tym zakresie na przestrzeni dziesięcioleci ale z drugiej strony może przytłaczać zainteresowanego czytelnika nadmiarem informacji.

Dobór tytułu i podtytułów pracy nie budzi zastrzeżeń.

Ilustracje i tabele w pracy mają ścisły związek z jej przedmiotem i w związku z tym ich dobór oceniam jako właściwy.

#### 5. Podsumowanie

Mając na uwadze całokształt pracy, - mimo przedstawionych wyżej uwag krytycznych -, jej walory naukowe, przydatność do celów dydaktycznych oraz perspektywę rozwoju w sferze zastosowań użytkowych, pracę habilitacyjną oceniam pozytywnie i uważam, biorąc dodatkowo pod uwagę dorobek naukowy habilitanta, że spełnia on wymagania stawiane przez art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym i **wnoszę o przyznanie dr inż. Stanisławowi Małeckiemu stopnia Doktora Habilitowanego.**



Gliwice 4.12.2017r

dr hab. inż. Piotr Kapias, emerytowany profesor IMN



Dr hab. inż. Piotr Kapias, emerytowany prof. IMN  
Ul. Domeyki 34  
44-105 Gliwice

## **OCENA**

### **dorobku naukowego dr inż. Stanisława Małeckiego**

Dr inż. Stanisław Małecki urodził się 29 października 1958r.

Studia wyższe ukończył na Akademii Górniczo Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie na Wydziale Metali Nieżelaznych uzyskując dnia 19.03.1982 r tytuł magistra inżyniera.

Stopień doktora nauk technicznych na kierunku Metalurgia uzyskał 24.09.1990r po obronie pracy doktorskiej pt. "Termodynamiczne właściwości ciekłych roztworów gal – rtęć" na Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie na Wydziale Metali Nieżelaznych. Promotorem Habilitanta był prof. dr hab. inż. Maksymilian Sukiennik.

Bezpośrednio po zakończeniu studiów tj. od 1982 do dnia dzisiejszego, dr inż. Stanisław Małecki zatrudniony był na Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie w Zakładzie Metalurgii Metali Nieżelaznych rozpoczynając pracę od stanowiska asystenta stażysty a następnie awansując kolejno na stanowisko asystenta, starszego asystenta i adiunkta.

W okresie 1.10.1990 – 15.02.2013 zatrudniony był dodatkowo jako starszy wykładowca w Instytucie Politechnicznym, Państwowej Wyższej Szkoły zawodowej w Głogowie.

Dr inż. Stanisław Małecki przedstawił swój dorobek naukowy w sposób syntetyczny w postaci tablicy (zamieszczonej na końcu opracowania, skopiowanej z dokumentu „Wniosek z dnia 10.07.2017 o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie Metalurgia, str.40), zatytułowanej „SUMARYCZNE ZESTAWIENIE KRYTERIÓW OSIĄGNIĘĆ WNIOSKODAWCY Wg Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 01.09.2011 r w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego”.

Z danych zawartych w tej tablicy oraz przytoczonych wcześniej danych źródłowych wynika, że działalność naukowa dr inż. Stanisława Małeckiego skoncentrowana była na problemach związanych z techniką i technologią otrzymywania metali nieżelaznych, a zwłaszcza miedzi, cynku i ołowiu. Niektóre prace badawcze dotyczyły szeroko rozumianej problematyki recyklingu z uwzględnieniem aspektów ekologicznych. Wyniki badań naukowych Habilitant upowszechniał poprzez:

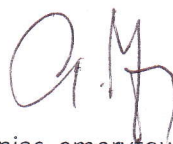
- prezentację w czasopismach z bazy Journal Citation Reports -23,
- patenty międzynarodowe (1), krajowe (13),
- monografie, publikacje naukowe w czasopismach innych niż znajdujące się w bazie JCR - 30,
- opracowania zbiorowe – 67,
- wygłoszenie referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych (ogółem 50),
- opiekę naukową nad studentami – ogółem 47 prac magisterskich i inżynierskich,

➤ i inne.

Przedstawiony do oceny dorobek naukowy dr inż. Stanisława Małeckiego wskazuje, że jest on ważny ponieważ dotyczy zagadnień istotnych dla przemysłu metali nieżelaznych. Przedłożone do oceny publikacje wskazują, że podejmowane problemy badawcze rozwiązywane najczęściej przez zespół w którym (przynajmniej jeśli chodzi o listę autorów) nie był on osobą wiodącą ale konsekwentnie obecną, wnosząc wkład do rozwiązywanych problemów.

Mając na uwadze całokształt przedstawionego przez Habilitanta dorobku naukowego jego walory naukowe, przydatność do celów dydaktycznych oraz perspektywę rozwoju w sferze zastosowań użytkowych, oceniam pozytywnie i uważam, że spełnia on wymagania stawiane przez art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytułach naukowych i **wnoszę o przyznanie dr inż. Stanisławowi Małeckiemu stopnia Doktora Habilitowanego.**

Gliwice 4.12.2017r



dr hab. inż. Piotr Kapias, emerytowany profesor IMN

**SUMARYCZNE ZESTAWIENIE KRYTERIÓW OSIĄGNIĘĆ WNIOSKODAWCY**  
Wg Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 01.09.2011 r. w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

| l.p. | Kryterium według §3 p.4, §4 i §5                                                                                                                                                                 | TAK<br>(liczba)/BRAK                  |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1.   | Publikacje naukowe w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR)                                                                                                                          | <b>23</b>                             |
| 2.   | Zrealizowane oryginalne osiągnięcia projektowe, konstrukcyjne i technologiczne                                                                                                                   | <b>2</b>                              |
| 3.   | Udzielone patenty:<br>a) międzynarodowe<br>b) krajowe                                                                                                                                            | a) 1<br>b) 13                         |
| 4.   | Wynalazki oraz wzory użytkowe i przemysłowe, które zostały wystawione na międzynarodowych lub krajowych wystawach lub targach                                                                    | <b>brak</b>                           |
| 5.   | Monografie, publikacje naukowe w czasopismach innych niż znajdujące się w bazie JCR                                                                                                              | <b>30</b>                             |
| 6.   | Opracowania zbiorowe, katalogi zbiorów, dokumentacja prac badawczych, ekspertyz                                                                                                                  | <b>67</b>                             |
| 7.   | Sumaryczny <i>impact factor</i> według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania:                                                                                     | <b>12,606</b>                         |
| 8.   | Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS):                                                                                                                                      | <b>22</b>                             |
| 9.   | Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS)                                                                                                                                                  | <b>3</b>                              |
| 10.A | Kierowanie projektami badawczymi:<br>a) międzynarodowymi<br>b) krajowymi                                                                                                                         | a) brak<br>b) brak                    |
| 10.B | Udział w projektach badawczych:<br>a) międzynarodowych<br>b) krajowych                                                                                                                           | a) brak<br>b) 5                       |
| 11.  | Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową                                                                                                                                          | <b>4</b>                              |
| 12.  | Wygłoszenie referatów na tematycznych konferencjach<br>a) międzynarodowych<br>b) krajowych                                                                                                       | a) 32<br>b) 18                        |
| 13.  | Uczestnictwo w programach europejskich oraz innych programach międzynarodowych i krajowych                                                                                                       | <b>1</b>                              |
| 14.  | Aktywny udział w konferencjach naukowych:<br>a) międzynarodowych<br>b) krajowych                                                                                                                 | a) 29<br>b) 18                        |
| 15.  | Udział w komitetach organizacyjnych konferencji naukowych:<br>a) międzynarodowych<br>b) krajowych                                                                                                | a) 1<br>b) brak                       |
| 16.  | Otrzymane nagrody i wyróżnienia inne niż wymienione wyżej                                                                                                                                        | <b>5</b>                              |
| 17.  | Udział w konsorcjach i sieciach badawczych                                                                                                                                                       | <b>brak</b>                           |
| 18.  | Kierowanie projektami realizowanymi we współpracy z:<br>a) naukowcami z innych ośrodków polskich,<br>b) naukowcami z ośrodków zagranicznych,<br>c) przedsiębiorcami, innymi niż wymienione wyżej | a) brak<br>b) brak<br>c) brak         |
| 19.  | Udział w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism                                                                                                                                    | brak                                  |
| 20.A | Członkostwo w międzynarodowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych                                                                                                                        | <b>1</b>                              |
| 20.B | Członkostwo w krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych                                                                                                                               | brak                                  |
| 21.  | Osiągnięcia dydaktyczne i w zakresie popularyzacji nauki                                                                                                                                         | <b>2</b>                              |
| 22.  | Opieka naukowa nad studentami                                                                                                                                                                    | <b>24 prace mgr<br/>23 prace inż.</b> |
| 23.  | Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze:<br>a) opiekuna naukowego<br>b) promotora pomocniczego                                                                                             | a) brak<br>b) brak                    |
| 24.  | Staże w ośrodkach naukowych lub akademickich<br>a) zagranicznych<br>b) krajowych                                                                                                                 | a) 1<br>b) brak                       |
| 25.  | Wykonane ekspertyzy lub inne opracowania na zamówienie                                                                                                                                           | <b>67</b>                             |

*G.M.*



|     |                                                                                |                    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 26. | Udział w zespołach eksperckich i konkursowych                                  | brak               |
| 27. | Recenzowanie projektów:<br>a) międzynarodowych<br>b) krajowych                 | a) brak<br>b) brak |
| 28. | Recenzowanie publikacji w czasopismach:<br>a) międzynarodowych<br>b) krajowych | a) 4<br>b) brak    |
| 29. | Inne osiągnięcia                                                               | 5                  |

.....  
podpis wnioskodawcy

41 9.11.17