

AUTOREFERAT

1. **IMIĘ I NAZWISKO: Sławomira Pusz**

2. **POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE:**

Magister Geologii – Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 1986 r.

Praca magisterska: „*Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna procesów przeobrażeń skały ultramaficznej ze wzgórza Popiel k/Jeleniej Góry*” – wykonana pod kierunkiem Dr Grażyny Bzowskiej

Doktor Nauk o Ziemi, specjalność Geologia – Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, 1993 r.

Rozprawa doktorska: „*Składniki mineralne występujące w pokładach węgla kamiennego we wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*” – wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Barbary Kwiecińskiej

3. **INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W PLACÓWKACH NAUKOWYCH:**

1986-2006 – Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach

1986-1993 na stanowisku asystenta

1993-2006 na stanowisku adiunkta

2007 – aktualnie – Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze
– na stanowisku starszego specjalisty

4. **WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ. U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.):**

a) **TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO**

„Parametry refleksyjności jako narzędzie oceny mikrostruktury węgla i materiałów węglowych”

b) **WYKAZ JEDNOTEMATYCZNYCH ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE (AUTORZY, TYTUŁY PUBLIKACJI, ROK WYDANIA, CZASOPISMO) W UJĘCIU CHRONOLOGICZNYM, Z OKREŚLONYM IF, ILOŚCIĄ PUNKTÓW WG LISTY MNISW ORAZ UDZIAŁEM WŁASNYM HABILITANTKI W POWSTANIU KAŻDEJ Z PRAC:**

H-1. **S. Pusz**, „*Optical Texture of Bituminous Coals – Transformations during Pyrolysis and Hydropyrolysis*”. (2001) Proceedings of 18th Annual Meeting of The Society for Organic Petrology (TSOP), vol. 18, 93-98, Houston, Texas, USA.

(udział własny – 100 %)

H-2. **S. Pusz**, S. Duber, B.K. Kwiecińska, „*The study of textural and structural transformations of carbonized anthracites*”. (2002) Fuel Proc. Tech., 77-78, 173-180.

(IF=0.872, 40 pkt. MNISW, udział własny – 80 %)

H-3. **S. Pusz**, B.K. Kwiecińska, S. Duber, „*Textural transformation of thermally treated anthracites*”. (2003) Int J. of Coal Geol., 54, 115-123.

(IF=0.786, 35 pkt. MNISW, udział własny – 80 %)

- H-4.** M. Krzesińska, **S. Pusz**, A. Koszorek, "Elastic and Optical Anisotropy of the Single-Coal Monolithic High-Temperature (HT) Carbonization Products Obtained on a Laboratory Scale". (2005) Energy Fuels, 19, 1962-1970.
(IF=1.494, 35 pkt. MNiSW, udział własny – 25 %)
- H-5.** **S. Pusz**, B. Kwiecińska, A. Koszorek, M. Krzesińska, B. Pilawa, "Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes". (2009) Int. J. Coal Geol., 77, 356-362.
(IF=1.924, 35 pkt. MNiSW, udział własny – 70 %)
- H-6.** **S. Pusz**, M. Krzesińska, Ł. Smęadowski, J. Majewska, B. Pilawa, B. Kwiecińska, "Changes in a coke structure due to reaction with carbon dioxide". (2010) Int. J. Coal Geol., 81, 287-292.
(IF=2.069, 35 pkt. MNiSW, udział własny – 55 %)
- H-7.** **S. Pusz**, M. Krzesińska, B. Pilawa, A. Koszorek, R. Buszko, "The dependence of physical structure of a coal heated in a coking chamber on non-uniform distribution of a temperature". (2010) Int. J. Coal Geol., 82, 125-131.
(IF=2.069, 35 pkt. MNiSW, udział własny – 55 %)
- H-8.** **S. Pusz**, R. Buszko, "Reflectance parameters of cokes in relation to their reactivity index (CRI) and the strength after reaction (CSR), from coals of the Upper Silesian Coal Basin, Poland". (2012) Int. J. Coal Geol., 90-91, 43-49.
(IF=2.976, 35 pkt. MNiSW, udział własny – 80 %)
- H-9.** **S. Pusz**, A. G. Borrego, D. Alvarez, I. Camean, V. du Cann, S. Duber, W. Kalkreuth, J. Komorek, J. Kus, B. Kwiecińska, M. Libera, M. Marques, M. Misz-Kennan, R. Morga, S. Rodrigues, Ł. Smęadowski, I. Suarez-Ruiz, J. Strzeżik, "Application of Reflectance Parameters in the Estimation of the Structural Order of Coals and Carbonaceous Materials. Precision and bias of measurements derived from the ICCP Structural Working Group". (2014) Int. J. of Coal Geol., 131, 147-161.
(IF=3.313, 35 pkt. MNiSW, udział własny – 55 %)

Publikacje zgłoszone jako „osiągnięcie naukowe” stanowią równoważnik **285** punktów algorytmowych (wg listy czasopism punktowanych MNiSW z 2013 r.) i mają **sumaryczny IF = 13.579** (wg roku wydania, Web of Science).

c) OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA

Głównym celem prac wskazanych jako „osiągnięcie naukowe” było przedstawienie nowych możliwości zastosowania parametrów refleksyjności do oceny struktury węgla kamiennych i antracytów oraz produktów ich obróbki termicznej.

WPROWADZENIE

Mikroskopia optyczna, w tym pomiar zdolności odbicia światła (refleksyjności), jest jedną z ważniejszych metod badania węgla i materiałów węglowych. Ich struktura mikroskopowa i parametry optyczne związane są z właściwościami chemicznymi, fizycznymi i technologicznymi. Za wzorcowe przyjęto właściwości optyczne wityrytu, który jest dominującym macerałem większości węgla kamiennych i generalnie odpowiada za ich zachowanie się w procesach technologicznych takich jak karbonizacja, koksowanie, gazyfikacja czy upłynnianie. Refleksyjność wityrytu wykazuje prawidłowość zmian ze wzrostem stopnia uwęglenia i jest uznawana za jeden z najlepszych wskaźników stopnia metamorfizmu węgla. Istnieje wyraźny związek pomiędzy refleksyjnością wityrytu, a zawartością części lotnych (V^{daf}), węgla pierwiastkowego (C^{daf}), stosunkiem H/C [Stach i in., 1982, van Krevelen, 1993] oraz ciepłem spalania (Q_s^{daf}) [Chruściel, 1981] węgla.

Węgle i materiały węglowe zbudowane są głównie z płaszczyzn grafenowych oraz występujących pomiędzy nimi grup funkcyjnych i heteroatomów [van Krevelen, 1993]. Ze wzrastającym stopniem uwęglenia, pojedyncze warstwy grafenowe formują stosy kilku warstw prawie równoległych względem siebie, które wspólnie z otaczającymi niearomatycznymi składnikami tworzą podstawowe jednostki strukturalne (BSU-basic structural unit)) węgla i materiałów węglowych. Wartości refleksyjności dobrze odzwierciedlają stopień uporządkowania struktury molekularnej badanej materii organicznej. Wartość R_{\max} odzwierciedla rozmiary płaszczyzn grafenowych, podczas gdy wartość R_{\min} wyraża stopień uporządkowania tych płaszczyzn w kierunku Z [Murchison, 1978]. Na wartość R_{\min} ma również wpływ porowatość badanego materiału [Duber i Rouzaud, 1999].

Postęp aparaturowy i naukowy sprawił, że pod koniec lat 80-tych ubiegłego wieku W.E. Kilby [1988, 1991] opracował metodę określania właściwości optycznych węgla na podstawie wartości pozornych maksymalnej (R'_{\max}) i minimalnej (R'_{\min}) refleksyjności mierzonych na przypadkowo zorientowanych ziarnach wityrytu. W oparciu o mierzone wartości R'_{\max} i R'_{\min} można wyznaczyć główne osie indykatory refleksyjności R_{\max} , R_{INT} i R_{\min} korelujące z osiami symetrii struktury węgla, a następnie obliczyć bardziej złożone parametry refleksyjności, t.zw. transformacje Kilby'ego (R_{ev} , R_{st} i R_{am}), gdzie parameter R_{ev} odzwierciedla budowę chemiczną podstawowych jednostek strukturalnych badanej materii organicznej, natomiast parametry R_{st} i R_{am} zależą od przestrzennego ułożenia jednostek strukturalnych, głównie warstw grafenowych, i ilustrują stopień uporządkowania struktury węgla lub materiałów węglowych [Duber i in., 2000]. Metoda Kilby'ego umożliwiła wyznaczanie indykatory refleksyjności i obliczanie nowych parametrów refleksyjności dla próbek proszkowych, co znacząco poszerzyło możliwości zastosowania właściwości optycznych do oceny struktury węgla i materiałów węglowych. Istotne jest, że właściwości optyczne wyrażone w formie liczbowej jednoznacznie definiują strukturę badanego materiału i bardzo ułatwiają porównywanie oraz interpretację wyników badań.

Wiadomo, że procesy metamorfizmu jak również procesy technologiczne (np. karbonizacja lub koksowanie) powodują zmiany w strukturze wewnętrznej węgla. Zmianom ulegają zarówno wielkości płaszczyzn grafenowych jak i ich przestrzenne ułożenie, co znajduje odzwierciedlenie w parametrach refleksyjności węgla i materiałów węglowych. W efekcie, na podstawie cech optycznych, można prognozować właściwości fizyko-chemiczne i technologiczne badanych węgla lub materiałów węglowych.

Analizę struktur mikroskopowych oraz pomiary refleksyjności badanych węgla i materiałów węglowych prowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego do światła odbitego Axioskop z mikrofotometrem MPM 200 (Opton/Zeiss, Niemcy). Badania wykonywano w świetle spolaryzowanym o długości fali $\lambda = 546$ nm, w imersji olejowej lub w powietrzu, przy powiększeniach od 80x do 500x.

OCENA CHARAKTERU PRZEMIAN STRUKTURY WEWNĘTRZNEJ WĘGLI I ANTRACYTÓW POD WPŁYWEM TEMPERATURY NA PODSTAWIE ANALIZY PARAMETRÓW REFLEKSYJNOŚCI (H-1, H-2, H-3)

Podjęto badania mające na celu określenie charakteru zmian struktury węgla i antracytów o różnym stopniu uwęglenia w procesie obróbki termicznej, na podstawie analizy zmienności ich parametrów refleksyjności. W badaniach zastosowano różnorodne parametry refleksyjności, w tym wartości głównych osi indykatory refleksyjności oraz nowe, złożone parametry R_{ev} , R_{st} i R_{am} wyznaczone metodą Kilby'ego.

W publikacji H-1 przedstawiono badania, których celem była ocena wpływu procesów pirolizy i hydropirolizy na strukturę węgla o różnym stopniu metamorfizmu, na podstawie analizy zmian właściwości optycznych. Badaniem objęto 4 węgle kamienne o zawartości C^{daf} od 73,8 do 91,9 % wag., które poddano obróbce termicznej w temp 600 i 800 °C w atmosferze argonu i wodoru. Dla węgla surowych i obrobionych termicznie wykonano pomiary maksymalnej (R_{\max}) i minimalnej (R_{\min}) wartości refleksyjności i obliczono parametry Kilby'ego R_{ev} i R_{am} . Zaobserwowano, że wartości R_{\max} i R_{\min} wzrastały ze wzrostem temperatury zarówno w procesie pirolizy jak i hydropirolizy. Stwierdzono, że struktura chemiczna podstawowych jednostek strukturalnych węgla uległa

silniejszym zmianom w procesie pirolizy niż w procesie hydropirolizy, co przejawiało się silniejszym wzrostem wartości R_{\max} i R_{ev} , a zmiany były tym wyraźniejsze im niższy był stopień uwęglenia węgla wyjściowego. W przypadku tekstury (orientacja przestrzenna podstawowych jednostek strukturalnych) większe zmiany wywołał proces hydropirolizy i były one tym wyższe im wyżej zmetamorfizowany był węgiel wyjściowy. Charakter zmian parametrów refleksyjności wykazał, że wodór wpływa hamująco na przebudowę struktury chemicznej węgla natomiast wzmacnia zmiany tekstury węgla. Wpływ wodoru na zmiany strukturalne węgla zmniejsza się wraz ze wzrostem metamorfizmu węgla wyjściowego. Wykazano, że analiza parametrów optycznych (refleksyjności) węgla i uzyskanych z nich karbonizatów umożliwia określenie charakteru przemian strukturalnych zachodzących w węglach pod wpływem temperatury i w atmosferze różnych gazów.

W publikacjach H-2 i H-3 przedstawiono wyniki badań przemian struktury 7 antracytów z zagłębi węglowych w Polsce, Rosji, Ukrainie, Francji i Chinach w procesie ich karbonizacji. Badane antracyty charakteryzował szeroki zakres uwęglenia wyrażający się zawartością C^{daf} od 90,4 do 98,1 % wag., zawartością V^{daf} od 9,2 do 1,3 % wag. i średnią wartością refleksyjności R_m^0 od 2,11 do 6,80 %. W składzie wszystkich antracytów dominował wityrynit (77,5-88,8 % obj.), natomiast zawartości inertynitu i substancji mineralnej wahały się w szerokich granicach, odpowiednio 2,8-20,0 % obj. inertynitu i 0,1-16,0 % obj. substancji mineralnej. Zgodnie z klasyfikacją podaną przez Stacha i in. [1982], na podstawie wyników analizy technicznej i elementarnej oraz w oparciu o średnią wartość refleksyjności, cztery spośród badanych antracytów zaliczono do meta-antracytów, natomiast pozostałe trzy, reprezentujące wyraźnie niższy stopień metamorfizmu, do semi-antracytów.

Badane antracyty poddano obróbce termicznej w atmosferze azotu (N_2), w zakresie temperatur od 400-1800 °C. Charakter transformacji struktury antracytów oceniano na podstawie zmian wartości różnych parametrów refleksyjności, tj. średniej maksymalnej (R_{\max}) i średniej minimalnej (R_{\min}) refleksyjności oraz bardziej złożonych parametrów optycznych wyznaczonych metodą Kilby'ego. Bazując na wynikach pomiarów pozornych maksymalnych (R'_{\max}) i pozornych minimalnych (R'_{\min}) wartości refleksyjności na przypadkowo zorientowanych ziarnach wityrynit, wyznaczono główne osie indykatory refleksyjności R_{MAX} , R_{INT} i R_{MIN} , a następnie, przy użyciu odpowiedniego programu obliczono t.zw. transformacje Kilby'ego: R_{ev} , R_{st} i R_{am} .

Badania przeprowadzono w dwóch etapach. Pierwszy z nich obejmował badania przemian struktury antracytów w temperaturach do 1000°C (H-3), drugi w zakresie temperatur od 1000 do 1800 °C (H-2).

Analiza zmian parametrów refleksyjności badanych antracytów pod wpływem temperatury pozwoliła wyróżnić dwa etapy przemian struktury przebiegające odmiennie dla semi-antracytów i meta-antracytów. W I etapie transformacja struktury wynikała głównie z przemian natury chemicznej (uwalnianie części lotnych, usuwanie grup alifatycznych i heteroatomów), co znalazło odbicie w zmianach parametru R_{ev} . Natomiast w II etapie transformacja była efektem przemian o charakterze fizycznym (zmiany kształtu i wymiarów porów i sposobu upakowania płaszczyzn grafenowych), co ilustrowały zmiany wartości R_{am} .

Dla semi-antracytów przyrost wartości parametrów R_{\max} , R_{\min} i R_{ev} był bardzo wyraźny do temperatury 1200°C (I etap transformacji). Później, w II etapie, wartości ww. parametrów refleksyjności zmniejszały się i stabilizowały ulegając jedynie niewielkim wahaniom. Dla meta-antracytów wartości parametrów R_{\max} , R_{\min} i R_{ev} rosły do temperatury ok. 1400°C (I etap transformacji). W II etapie przebieg zmienności R_{\max} , R_{\min} i R_{ev} był podobny jak dla semi-antracytów. Wartość parametru R_{am} , odzwierciedlającego anizotropię struktury, rosła ze wzrostem temperatury zarówno w przypadku semi- jak i meta-antracytów i wykazywała silne wahania w całym zakresie temperatur. W przypadku słabiej zmetamorfizowanych semi-antracytów przemiany struktury, zarówno te o charakterze chemicznym jak i fizycznym, były wyraźnie silniejsze. Wynikało to z większego udziału w nich struktur niearomatycznych oraz słabszego uporządkowania płaszczyzn grafenowych w próbkach wyjściowych.

Ostatecznie stwierdzono, że charakter przemian strukturalnych poszczególnych antracytów zależy zarówno od fizyko-chemicznych warunków procesu, w tym wypadku od temperatury, jak również od stopnia metamorfizmu, a w konsekwencji od struktury materiału wyjściowego. Im wyższy stopień metamorfizmu antracytu wyjściowego tym słabsze przemiany struktury chemicznej i organizacji przestrzennej pakietów warstw grafenowych. Najsilniej zmetamorfizowany meta-antracyt rosyjski wykazywał jedynie słabe wahania parametrów refleksyjności w całym zakresie temperatur. Finalny stopień uporządkowania struktury po obróbce termicznej do 1800 °C jest jednak wyraźnie wyższy dla meta-antracytów niż dla semi-antracytów, na co wskazują wyższe wartości parametrów R_{max} i R_{am} .

Ani dla semi-antracytów ani dla meta-antracytów nie zaobserwowano wyraźnego wpływu temperatury na wartość parametru R_{st} obrazującego charakter optyczny badanego węgla. Jego wartość, mimo, że waha się w szerokich granicach, generalnie wskazuje na dwuosiowy ujemny charakter optyczny wszystkich badanych próbek. Można stąd wnioskować, że sama temperatura ma niewielki wpływ na wartość parametru R_{st} i konieczny jest dodatkowy wpływ ciśnienia, aby charakter optyczny węgla uległ istotnej zmianie.

Pomimo znaczących przemian pod wpływem temperatury, badane antracyty zachowują pewną indywidualność struktury będącą efektem ich naturalnego metamorfizmu. Generalnie, przebieg zmienności parametrów refleksyjności odzwierciedlający charakter przemian struktury wewnętrznej koresponduje ze zdolnością do grafityzacji badanych antracytów.

Nowatorskie badania oceny przemian struktury antracytów pod wpływem temperatury na podstawie przebiegu zmienności różnorodnych parametrów refleksyjności opisane w publikacjach H-2 i H-3, spowodowały, że metoda ta zaczęła być wykorzystywana do badań transformacji struktury antracytów w różnych procesach technologicznych również przez innych badaczy, np. Suarez-Ruiz i Garcia [2007], Borrego i Martin [2010], Rodrigues i in. [2011a, 2011b], Valentim i in. [2013].

OCENA PRECYZJI I DOKŁADNOŚCI POMIARÓW REFLEKSYJNOŚCI ORAZ STOPNIA ROZPROSZENIA PARAMETRÓW REFLEKSYJNOŚCI OBLICZANYCH NA PODSTAWIE WYNIKÓW POMIARÓW (H-9)

Opisane w publikacjach H-1, H-2 i H-3 badania wykazały, że parametry refleksyjności można z powodzeniem wykorzystywać do badań charakteru przemian struktury antracytów pod wpływem temperatury jak również do oceny stopnia uporządkowania ich struktury. Aby potwierdzić zasadność upowszechniania tej metody i jej obiektywność, niezbędnym stało się sprawdzenie dokładności i odtwarzalności wyników pomiarów refleksyjności, a w konsekwencji stopnia rozproszenia wtórnych parametrów refleksyjności obliczanych na podstawie wyników pomiarów, uzyskiwanych przez różnych operatorów, w różnych laboratoriach.

W tym celu, w ramach Międzynarodowego Komitetu Petrologii Węgla i Materii Organicznej (ICCP), zorganizowałam między-laboratoryjne ćwiczenie typu Round Robin, które polegało na zbadaniu zmian parametrów refleksyjności antracytu poddanego pirolizie w wybranych temperaturach w zakresie od 400 do 2000 °C. W ćwiczeniu wzięło udział 18 uczestników z 6 krajów, z których 13 wykonywało pomiary refleksyjności próbek antracytu surowego i karbonizowanego, natomiast pozostałych 6 prowadziło badania strukturalne antracytów innymi metodami fizycznymi. Na podstawie wyników pomiarów poszczególnych uczestników ćwiczenia, zostały wyznaczone lub obliczone bardziej złożone parametry refleksyjności. Następnie została przeprowadzona analiza porównawcza wyników pomiarów i obliczeń. Dodatkowo, wyniki badań właściwości optycznych zostały porównane z wynikami badań antracytów metodami dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), które są powszechnie stosowane w badaniach strukturalnych węgla i materiałów węglowych.

Do badań wybrano meta-antracyt swierdłowski zawierający 94,9 % obj. wityrynytu, 4,9 % obj. inertynitu i 0,2 % obj. substancji mineralnej i charakteryzujący się stosunkowo jednorodną strukturą. Antracyt wygrzewano w atmosferze obojętnej w temperaturach 450, 700 i 950 °C (I etap ćwiczenia),

1400, 1700 i 2000 °C (II etap ćwiczenia) oraz 1500, 1600 i 1650 °C (III etap ćwiczenia). III etap ćwiczenia przeprowadzono w celu doprecyzowania temperatury przejścia, gdy okazało się, że w przedziale temperatur 1400-1700 °C zachodzi gwałtowna przemiana struktury antracytu z turbostratycznej do grafitopodobnej.

Wszyscy uczestnicy badań otrzymali reprezentatywne próbki antracytu surowego i próbek karbonizowanych – uczestnicy wykonujący pomiary refleksyjności w formie zgładów. Pomiary refleksyjności pozornej maksymalnej (R'_{max}) i pozornej minimalnej (R'_{min}) wykonywane były wg procedury przygotowanej przez organizatora ćwiczenia. Z wyników pomiarów dostarczonych przez uczestników ćwiczenia obliczono średnią maksymalną (R_{max}) i średnią minimalną (R_{min}) wartość refleksyjności oraz średnią wartość dwójodbicia (R_{bi}). Następnie, metodą Kilby'ego, wyznaczono główne osie indykatory refleksyjności R_{MAX} , R_{INT} i R_{MIN} oraz obliczono t.zw. transformacje Kilby'ego R_{ev} , R_{st} i R_{am} .

Statystyczną analizę porównawczą wszystkich parametrów refleksyjności dla poszczególnych uczestników ćwiczenia przeprowadzono w oparciu o wskaźniki SMSD (signed multiple of the standard deviation) i UMSD (unsigned multiple of the standard deviation) stosowane do oceny precyzji i dokładności wyników pomiarów refleksyjności w programach akredytacyjnych ICCP. Wartość SMSD jest miarą znaku i wielkości odchylenia danego parametru od wartości średniej dla grupy, natomiast UMSD jest wartością bezwzględną SMSD. Wg Jenkinsa [2003] wartość SMSD odzwierciedla precyzję wyników pomiarów, która jest wystarczająca dla $SMSD < \pm 1,0$. $SMSD > 1,0$ wskazuje na potrzebę niewielkiej korekty metody pomiaru, natomiast $SMSD > 1,5$ na konieczność radykalnej poprawy. W przypadku wskaźnika UMSD uznawanego za miarę dokładności pomiaru, wartość 1,5 jest granicznym, akceptowanym poziomem dokładności przy pomiarach refleksyjności, obejmującym $\approx 80\%$ wyników dla normalnego rozkładu. Dla porównania stopni rozrzutu wartości R_{max} i R_{min} zastosowano współczynnik zmienności $CV = 100 * \sigma / \bar{x}$, gdzie: σ – średnie odchylenie standardowe, \bar{x} – wartość średnia.

Stwierdzono, że wartość parametru R_{max} wzrasta wraz z temperaturą. Stopniowo, od 6,90 % dla antracytu surowego do 10,32 % dla 1650 °C, a następnie wyraźniej w temperaturze 1700 °C do 11,85 %. Sukcesywnie wzrasta również odchylenie standardowe R_{max} . Inaczej parametr R_{min} , który rośnie do temperatury 1400 °C (7,02 %), nieco spada dla zakresu temperatur 1500-1650 °C, aby następnie gwałtownie obniżyć swoją wartość poniżej 3,0 % w temperaturze 1700°C. Odchylenie standardowe parametru R_{min} rośnie konsekwentnie w całym zakresie temperatur, a jego wartość jest wyraźnie wyższa od wartości odchylenia standardowego R_{max} .

Współczynnik zmienności wartości R_{max} i R_{min} w różnych temperaturach wskazuje, że wzrost ich odchylenia standardowego jest efektem nie tylko wzrostu wartości bezwzględnej tych parametrów, ale również wzrostu ich niejednorodności. Dla parametru R_{max} wartość CV zmienia się w niewielkim zakresie od 6,26 % dla surowego antracytu do 13,54 % dla antracytu karbonizowanego w temperaturze 2000 °C, podczas gdy dla R_{min} wzrost CV jest kilkukrotnie wyższy, odpowiednio od 29,86 % aż do 118 %. To wskazuje, że przemiany struktury antracytu pod wpływem temperatury polegają głównie na zmianach w przestrzennym ułożeniu warstw grafenowych, a w mniejszym stopniu na zmianach wymiarów płaszczyzn.

Analiza wskaźników SMSD i UMSD ilustrująca stopień rozproszenia wyników pomiarów wartości R'_{max} i R'_{min} uzyskanych przez poszczególnych uczestników ćwiczenia pokazała, generalnie, dopuszczalny poziom precyzji i dokładności pomiarów refleksyjności. Jedynie w 14,4 % przypadków wartość SMSD i UMSD przekroczyła akceptowany próg 1,5. Wśród nich tylko niecałe 5 % było wynikiem przypadkowych błędów pomiarów. Pozostałe 10 % należy do 4 uczestników ćwiczenia i wydaje się być efektem błędów systematycznych spowodowanych np. niewłaściwą kalibracją aparatury lub błędami w technice pomiarowej, które są łatwiejsze do usunięcia niż błędy przypadkowe.

Charakter zmian parametrów refleksyjności wyznaczonych lub obliczonych na podstawie wyników pomiarów R'_{max} i R'_{min} jest z oczywistych względów podobny do tych ostatnich. Parametry R_{MAX} , R_{am}

i R_{bi} , podobnie jak R_{max} , rosną stopniowo do temperatury 1650 °C, a następnie wzrastają dość gwałtownie w temp. 1700 °C. Parametry R_{ev} i R_{MIN} , podobnie do R_{min} , rosną powoli do temperatury 1650 °C, a następnie raptownie maleją w temp. 1700 °C. Parametr R_{INT} , którego wartość silnie zależy od obydwu mierzonych wartości, tj. od R'_{max} i R'_{min} , rośnie stopniowo do temperatury 1400 °C a następnie pozostaje na stałym poziomie do 2000 °C, ponieważ w tym zakresie temperatur wzrost wartości R'_{max} jest równoważony silnym spadkiem wartości R'_{min} .

Wartość parametru R_{st} do temperatury 1650 °C oscyluje wokół wartości -15,00, co wskazuje na dwuosiowy ujemny charakter optyczny próbek. W temperaturze około 1700 °C charakter optyczny antracytu zmienia się radykalnie. Diagram zależności wartości R'_{max} i R'_{min} od wartości R'_{bi} wyraźnie wskazuje na współlistnienie w tych próbkach struktur węglowych o charakterze optycznym jednoosiowym dodatnim i dwuosiowym ujemnym. Dotychczasowe badania charakteru optycznego węgla sugerowały, że jego zmiany są spowodowane głównie czynnikiem ciśnienia, natomiast wpływ temperatury jest drugorzędny (H-2, H-3). Wyniki niniejszych badań pokazują jednak, że odpowiednio wysoka temperatura, bez dodatkowego ciśnienia, również może przyczynić się do znaczącej zmiany struktury materii organicznej, a w konsekwencji do wyraźnej zmiany wartości parametru R_{st} .

Rozrzut wartości parametrów refleksyjności obliczanych z wyników pomiarów R'_{max} i R'_{min} jest konsekwencją rozproszenia tych ostatnich, chociaż procedury obliczeniowe mogą zwiększać lub zmniejszać odchylenia wyników obliczeń. W większości przypadków wartości wskaźników SMSD i UMSD dla głównych osi indykatrixy i transformacji Kilby'ego, podobnie jak dla wyników pomiarów R'_{max} i R'_{min} , nie przekraczają dopuszczalnego progu 1,5. Wyraźnie wyższy rozrzut obliczanych parametrów refleksyjności zaobserwowano dla tych uczestników ćwiczenia, których wyniki pomiarów refleksyjności były bardziej rozproszone.

Parametry refleksyjności badanych próbek skonfrontowano z wynikami badań strukturalnych metodami dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wykazano, że zmiany wartości parametrów R_{max} i R_{MAX} są analogiczne do parametru L_a obrazującego wymiary płaszczyzn grafenowych. Jednakże, do temperatury 1650 °C wzrost parametrów refleksyjności jest wyraźnie wyższy. Wynika to z faktu, że parametry R_{max} i R_{MAX} odzwierciedlają zarówno wzrost wymiarów płaszczyzn grafenowych jak i orientowanie się płaszczyzn aromatycznych o niewielkich wymiarach wzdłuż określonego kierunku, co nie wpływa na wartość L_a . Parametry R_{min} i R_{MIN} zmieniają się z temperaturą podobnie jak parametr d_{002} ilustrujący odległości międzypłaszczyznowe w pakietach warstw aromatycznych. Natomiast parametry będące miarą anizotropii struktury, tj. R_{bi} i R_{am} , mają podobny przebieg zmienności jak wskaźniki L_a i L_c obrazujące odpowiednio wymiary płaszczyzn grafenowych i wysokość ich pakietów. Stwierdzono, że właściwości optyczne dają podobne, chociaż nie identyczne, informacje na temat struktury materiałów węglowych jak parametry strukturalne uzyskiwane metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Jednakże parametry refleksyjności wydają się być bardziej czułe na transformacje struktury spowodowane zmianami przestrzennej orientacji płaszczyzn grafenowych.

Porównanie właściwości optycznych badanych próbek z wynikami ich badań metodą spektroskopii Ramana ujawniło wyraźną zależność pomiędzy wartością parametru R_{min} a stosunkiem powierzchni pasm D1 i G1 (A_{D1}/A_{G1}) odzwierciedlającym uporządkowanie struktury węgla i materiałów węglowych. Wraz ze wzrostem wartości A_{D1}/A_{G1} wzrasta wartość R_{min} , wskazując na pogorszenie stopnia uporządkowania badanego materiału. Zaobserwowano również, że wraz ze wzrostem temperatury, a w konsekwencji wartości parametru R_{max} , maleje intensywność pasma D1 i, mniej wyraźnie, pasma G1.

Badania zmian struktury antracytu metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej przy użyciu techniki ciemnego pola, dyfrakcji elektronowej oraz obrazowania wysokorozdzielczego również potwierdziły informacje uzyskane na podstawie analizy przebiegu zmienności parametrów refleksyjności.

Charakter zmian parametrów refleksyjności ze wzrostem temperatury karbonizacji, potwierdzony wynikami badań metodami dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana oraz transmisyjnej

mikroskopii elektronowej wykazał gwałtowną przemianę struktury badanego antracytu z turbostratycznej do grafitopodobnej w temperaturze około 1700 °C.

Podsumowując, dokładność i odtwarzalność pomiarów refleksyjności wykonywanych przez różnych operatorów, w różnych laboratoriach oraz stopień rozproszenia parametrów refleksyjności obliczanych na podstawie wyników pomiarów, okazały się być wystarczające w stosunku do wymagań, co pozwala na wyciąganie podobnych wniosków dotyczących struktury węgla i materiałów węglowych. Chociaż w oparciu o same tylko parametry refleksyjności trudno jest oceniać bezwzględny stopień uporządkowania struktury badanych materiałów, to różnice w strukturze poszczególnych próbek są dobrze widoczne. Wykazano, że parametry refleksyjności mogą być doskonałym uzupełnieniem badań strukturalnych prowadzonych przy użyciu innych metod fizycznych, np. dyfrakcji rentgenowskiej lub spektroskopii Ramana. Co więcej, jako wyjątkowo czułe wskaźniki zmiany wymiarów płaszczyzn grafenowych i ich przestrzennego upakowania, parametry refleksyjności pozwalają dostrzec nawet niewielkie przemiany zachodzące w strukturze badanych węgla lub materiałów węglowych pod wpływem procesów geologicznych lub technologicznych.

ZASTOSOWANIE PARAMETRÓW REFLEKSYJNOŚCI DO OCENY STRUKTURY I JAKOŚCI KOKSÓW

Mikroskopia optyczna od lat jest wykorzystywana w koksownictwie [Marsh, 1989, Jasieńko i in., 1997]. Z jednej strony do oceny jakości surowca węglowego (np. stopień uwęglenia i skład petrograficzny), z drugiej, do określania tekstury optycznej (mikrotekstury) koksów, która jest silnie skorelowana z ich jakością. Tekstura optyczna koksów może być izotropowa lub anizotropowa. Mikrotekstura anizotropowa jest klasyfikowana w zależności od kształtu i wielkości obszarów jednorodnych optycznie. Istnieje wiele różnych systemów klasyfikacji mikrotekstury koksów stosowanych w różnych laboratoriach [Coin, 1987]. Większość tych systemów klasyfikacji jest bardzo skomplikowana, w efekcie czego wyniki w znacznym stopniu zależą od umiejętności i doświadczenia operatora. Stosowanie różnych systemów klasyfikacji i ograniczona obiektywność wyników bardzo utrudniają porównywanie mikrotekstury różnych koksów jak również ich głębszą analizę.

Parametry refleksyjności charakteryzują badany materiał węglowy w sposób jednoznaczny, a ich postać liczbowa bardzo ułatwia porównywanie zarówno parametrów optycznych różnych próbek jak i parametrów optycznych danego materiału z jego parametrami fizyko-chemicznymi i technologicznymi. Ponadto pomiary refleksyjności są mniej czasochłonne, bardziej obiektywne i łatwiejsze do zautomatyzowania. W związku z powyższym, podjęto pionierską próbę zastosowania parametrów refleksyjności, szczególnie dwójdobicia ($R_{bi} = R_{max} - R_{min}$), jako uzupełnienia lub alternatywy dla analizy mikrotekstury koksów.

ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WŁAŚCIWOŚCIAMI OPTYCZNYMI WĘGLI WYJŚCIOWYCH A PARAMETRAMI REFLEKSYJNOŚCI KOKSÓW UZYSKANYCH Z TYCH WĘGLI (H-5)

W warunkach laboratoryjnych w retorcie Jenknera wytworzonych zostało dwadzieścia siedem koksów z trzech pojedynczych węgla różniących się wyraźnie stopniem uwęglenia i właściwościami koksowniczymi oraz z dwu- i trójskładnikowych mieszanek tych węgla. W efekcie otrzymano serie próbek węgla i koksów o stopniowo zmieniających się właściwościach optycznych (refleksyjności i mikroteksturze). Badano relacje pomiędzy średnią refleksyjnością węgla wyjściowych (R_m) i ich mieszanek, a średnią maksymalną (R_{max}) i minimalną (R_{min}) refleksyjnością oraz średnim dwójdobiciem (R_{bi}) wytworzonych koksów. Stwierdzono istnienie wyraźnych związków pomiędzy analizowanymi parametrami refleksyjności węgla i ich koksów. Wykazano, że wraz ze wzrostem refleksyjności węgla wyjściowych wzrastają wartości R_{max} i R_{bi} koksów, natomiast maleje wartość R_{min} . Silniejsze korelacje zaobserwowano w przypadku mieszanek dwu-składnikowych niż trójskładnikowych, co jest prawdopodobnie efektem oddziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami mieszanek, które to oddziaływania są bardziej złożone w przypadku mieszanek trójskładnikowych.

Zaobserwowano, że w przypadku takiej samej wartości refleksyjności węgla wyjściowych największą wartość dwójodbicia notuje się dla koksu z mieszanki o największym udziale węgla najlepiej spiekającego. To pokazuje, że oprócz stopnia uwęglenia, również zdolność spiekania węgla wpływa na właściwości optyczne i jakość uzyskanego koksu, chociaż stopień uwęglenia wydaje się mieć istotniejsze znaczenie. Parametry refleksyjności koksu silnie korelują z jego mikroteksturą. Im większy udział mikrotekstury izotropowej tym niższa wartość dwójodbicia koksu. Większe rozmiary elementów mozaikowych mikrotekstury znajdują odbicie w wyższej wartości R_{bi} koksu.

Stwierdzono, że parametry refleksyjności koksów określają poziom ich anizotropii optycznej bardziej dokładnie i obiektywnie niż typy mikrotekstury i dlatego mogą stanowić ich alternatywę lub korzystne uzupełnienie. W związku z tym zaproponowano uproszczoną, klasyfikację mikrotekstury koksów, która po uzupełnieniu o parametry refleksyjności będzie jednoznacznie charakteryzowała właściwości optyczne koksów, a jednocześnie będzie łatwiejsza do wykonania.

ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY PARAMETRAMI REFLEKSYJNOŚCI A TEKSTURĄ OPTYCZNĄ ORAZ WŁAŚCIWOŚCIAMI TECHNOLOGICZNYMI KOKSÓW (H-8)

Przy użyciu aparatu Karbotest, imitującego warunki zbliżone do komory koksoowniczej, wytworzono serię 34 koksów z pojedynczych węgla o sukcesywnie wzrastającym stopniu uwęglenia oraz z mieszanek dwu- i trójskładnikowych węgla różniących się stopniem uwęglenia i zdolnością spiekania. Do badań użyto węgla z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego powszechnie stosowanych do produkcji koksu. Seria próbek koksów charakteryzowała się stopniowo zmieniającymi się właściwościami technologicznymi, tj. reakcyjnością wobec CO_2 (wskaźnik CRI) i wytrzymałością po reakcji (wskaźnik CSR). Badano zależności pomiędzy parametrami refleksyjności (R_{max} , R_{min} , R_{bi}) a wskaźnikami CRI i CSR wytworzonych koksów. Analizowano również związki pomiędzy parametrami refleksyjności a typami mikrotekstury koksów.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem wartości R_{max} i R_{bi} wzrasta wytrzymałość po reakcji a maleje reakcyjność koksu, przy czym związek z parametrami refleksyjności jest silniejszy w przypadku wskaźnika CSR niż CRI. Z kolei wzrost parametru R_{min} wiąże się ze wzrostem wartości wskaźnika CRI i ze spadkiem wartości CSR badanych koksów. Na tej podstawie można wnioskować, że reakcyjność i wytrzymałość koksu są w znacznym stopniu efektem wymiarów płaszczyzn aromatycznych i ich przestrzennego uporządkowania (tekstury koksu). Inne elementy struktury koksu, np. porowatość, również mają wpływ na właściwości technologiczne koksów. Ponadto wykazano, że wartość parametru R_{bi} definiuje stosunek wskaźników CRI/CSR. Dla $R_{bi} < 4,0\%$ wartość CRI przewyższa wartość CSR, natomiast, gdy R_{bi} przekracza 4,0 % wartość CSR staje się wyższa niż CRI.

Zestawienie wartości parametru R_{bi} z wynikami analizy mikrotekstury koksów pokazało, że dwójodbicie koksów wzrasta ze spadkiem udziału tekstury izotropowej i prawie izotropowej oraz ze wzrostem sumarycznego udziału tekstur mozaikowych, przy czym udział poszczególnych typów tekstur mozaikowych jest mniej istotny. Szczególnym przypadkiem jest tekstura drobnomozaikowa. Jej udział w koksie rośnie proporcjonalnie do wartości dwójodbicia dopóki ta ostatnia nie osiągnie wartości 5,5 %. Dla koksów o wartości $R_{bi} > 5,5\%$ udział tekstury drobnomozaikowej gwałtownie maleje w wyniku jej przemiany w tekstury średnio- lub grubomozaikowe. Wartości współczynników determinacji R^2 wskazują, że związki pomiędzy wskaźnikami technologicznymi CRI i CSR a parametrami refleksyjności są znacznie silniejsze niż dla typów mikrotekstury.

Wiadomo, że na jakość koksów, oprócz stopnia uwęglenia, wpływa również skład petrograficzny węgla [Shapiro i Gray, 1964; Thompson i Benedict, 1976; Hara i in., 1980]. Szczególnie interesujące są macerały grupy inertynitu, których zachowanie w procesach koksovania bywa różne w zależności od miejsca pochodzenia węgla. Dotyczy to zwłaszcza semifuzynitu, jednego z głównych macerałów grupy inertynitu, który częściowo zachowuje się jak składnik reaktywny, a częściowo jak inertny [Amosov i in., 1957; Steyn i Smith, 1977; Kruszewska, 1989].

Niniejsze badania pokazały, że w przypadku węgla z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, niezależnie od stopnia ich uwęglenia, zawartość macerałów grupy inertynytu poniżej 30 % obj. nie wpływa w widoczny sposób na parametry technologiczne koksów. Natomiast wzrost zawartości inertynytu powyżej 30 % obj. powoduje istotne pogorszenie jakości koks, tj. wzrost reakcyjności i spadek wytrzymałości, co jest wyraźnie widoczne w relacji pomiędzy dwójodbcieniem R_{bi} a wskaźnikami CRI i CSR. Charakter tych relacji wskazuje również, że wpływ dużej ilości inertynytu na parametry technologiczne koks ma związek ze stopniem metamorfizmu węgla wyjściowego. Dla koksów z niżej uwęglonych węgla, o wartości $R_{bi} < 4,0 \%$, nie zaobserwowano wpływu inertynytu na wskaźniki CRI i CSR, podczas gdy dla koksów otrzymanych z wyżej zmetamorfizowanych węgla ($R_{bi} > 4,0 \%$) widoczne jest pogorszenie parametrów technologicznych. Można założyć, że w kokszach z węgla nisko zmetamorfizowanych wytrzymałość mechaniczna fazy wiążącej (binder phase) powstającej z macerałów reaktywnych, głównie witynytu, jest niska i podobna do wytrzymałości fazy wypełniającej (filler phase), którą tworzą składniki inertne (np. fuzynit). Wówczas nawet wysoka zawartość inertynytu nie zmienia znacząco całkowitej wytrzymałości koks. Dla koksów o wartości $R_{bi} > 4,0 \%$ wytrzymałość fazy wiążącej przewyższa wytrzymałość fazy wypełniającej i wtedy wysoka zawartość składników inertnych powoduje obniżenie całkowitej wytrzymałości koks. Defekty struktury spowodowane przez rozproszone ziarna składników inertnych również mogą powodować osłabienie wytrzymałości koks.

Podsumowując, należy stwierdzić, że przeprowadzone badania wykazały istnienie silnych zależności pomiędzy parametrami refleksyjności (R_{max} , R_{min} , R_{bi}) i wskaźnikami technologicznymi CRI i CSR koksów. Związek wskaźników CRI i CSR z dwójodbcieniem koks jest podobny, ale wyraźnie silniejszy niż z typami mikrotekstur. Wartość parametru R_{bi} definiuje relację pomiędzy wskaźnikami CRI i CSR dla danego koks. Dla $R_{bi} < 4,0 \%$ wartość stosunku CRI/CSR jest większa od 1, a dla $R_{bi} > 4,0 \%$ mniejsza od 1. Można stwierdzić, że parametry refleksyjności, szczególnie dwójodbcienie, pozwalają prognozować właściwości technologiczne koksów i mogą służyć do oceny ich jakości. Przy wysokiej zawartości inertynytu (> 30 %) w węglach wyjściowych z GZW, dla przewidywania jakości koks na podstawie parametrów refleksyjności konieczne są dodatkowe badania składników inertnych.

ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY PARAMETRAMI REFLEKSYJNOŚCI A INNYMI WŁAŚCIWOŚCIAMI FIZYCZNYMI KOKSÓW (H-7, H-4, H-6)

Warunki termiczne procesu koksowania są różne w zależności od lokalizacji w komorze koksowniczej. Szybkość grzania, jak również czas oddziaływania finalnej temperatury wyraźnie rosną w kierunku od centralnej osi do ścian komory. Zróżnicowane warunki termiczne mają znaczący wpływ na właściwości fizyczne, a w konsekwencji, na jakość koks.

Przeprowadzono badania zmian struktury koks w przekroju poprzecznym komory koksowniczej na podstawie analizy parametrów refleksyjności, typów mikrotekstury i systemu porowatości koks (H-7). Wyniki uzyskane metodą mikroskopii optycznej porównywano z wynikami badań metodami spektroskopii ultradźwiękowej i elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) odzwierciedlającymi odpowiednio wytrzymałość [Krzysińska, 2003] i potencjalną reakcyjność koks [Pilawa i in. 2009].

Stwierdzono, że struktura i właściwości koks zmieniają się wyraźnie od osi komory w kierunku jej ścian. W przekroju komory koksowniczej wydzielono trzy strefy różniące się strukturą i jakością koks. W koksie z centralnej części komory (III strefa) dominuje mikrotekstura bardzo drobno- i drobnomozaikowa, ale w kierunku do ścian komory wyraźnie zwiększa się udział średnich i grubych tekstur mozaikowych. Wartości dwójodbcienia dobrze korelują ze zmianami mikrotekstury – wartość R_{bi} wzrasta sukcesywnie ze wzrostem wymiarów elementów mozaikowych. Parametry R_{max} i R_{min} , najniższe dla koks z III strefy, wzrastają skokowo w odległości ok. 60 mm od osi komory (II strefa), co wskazuje na gwałtowny wzrost wielkości płaszczyzn grafenowych. Następnie, w kierunku ścian komory, wartość R_{max} prawie się nie zmienia natomiast wartość R_{min} stopniowo maleje, co świadczy o tym, że transformacja struktury koks polega tu na wzroście uporządkowania płaszczyzn

grafenowych przy zachowaniu ich dotychczasowych wymiarów. W sąsiedztwie ścian komory (I strefa) w koksie pojawia się węgiel pirolityczny. Czystość i dość wysoki stopień uporządkowania struktury węgla pirolitycznego wskazuje, że jest on prawdopodobnie efektem depozycji z części lotnych.

Jednocześnie ze zmianami mikrotekstury kokсів zmienia się ich porowatość. Począwszy od osi komory, niewielkie, grubościenna, okrągłe lub owalne pory przechodzą w duże pory o nieregularnym kształcie. Obok nich, w II strefie, pojawiają się wtórne, małe pory. W I strefie, w sąsiedztwie ścian komory, rozmiary pojedynczych porów są największe, ale ich sumaryczna powierzchnia najmniejsza.

Zarówno tekstura matrycy węglowej, jak i charakter porowatości kokсів mają wpływ na ich właściwości mechaniczne i reakcyjność. Metodą spektroskopii ultradźwiękowej zbadano właściwości sprężyste koksu, dobrze korelujące z właściwościami mechanicznymi. Z kolei koncentracja centrów paramagnetycznych wyznaczona metodą spektroskopii EPR ujawniła potencjalną reakcyjność koksu.

Ustalono, że wyniki badań mikroskopowych oraz spektroskopii ultradźwiękowej i spektroskopii EPR dobrze się uzupełniają umożliwiając głębsze poznanie struktury i właściwości kokсів. Na podstawie wszystkich uzyskanych wyników stwierdzono, że najlepszy pod względem jakości jest koks pochodzący z II (środkowej) strefy, który charakteryzuje się najlepszymi właściwościami sprężystymi i najniższym stopniem koncentracji centrów paramagnetycznych. Koks powstający w sąsiedztwie ścian komory można uznać za zbyt silnie skoksowany, a koks ze środka komory za zbyt słabo skoksowany.

Wiadomo, że na jakość koksu, oprócz stopnia uwęglenia i składu petrograficznego wpływa również zdolność spiekania węgla wyjściowych. Przeprowadzono badania właściwości fizycznych (porowatości, gęstości helowej, refleksyjności i właściwości sprężystych) kokсів wytworzonych w retorcie Jenknera z pojedynczych węgli o stopniowo wzrastającym stopniu uwęglenia ($C^{daf} = 83,1-98,3$ % wag.) i zróżnicowanych właściwościach koksotwórczych wyrażonych liczbą Rogi w zakresie 0-76 (H-4). Badane właściwości fizyczne dyskutowano w odniesieniu do stopnia metamorfizmu węgla wyjściowych. Stwierdzono, że koksy uzyskane z węgli o zawartości $C^{daf} \approx 90$ % wag. charakteryzują najwyższe wartości maksymalnej refleksyjności (R_{max}) i anizotropii optycznej wyrażonej parametrem Kilby'ego R_{am} , podczas gdy ich moduły sprężystości i anizotropia sprężystości są najniższe. Jednocześnie dla tej grupy węgli, w przeciwieństwie do pozostałych wysoko- i niskouwęglonych, zaobserwowano największą zmianę (wzrost) modułu sprężystości w procesie koksowania. Należy zaznaczyć, że węgle o zawartości $C^{daf} \approx 90$ % wag. wykazują najniższy stopień usieciowania.

Zauważono, że wzajemne relacje pomiędzy właściwościami optycznymi i sprężystymi badanych kokсів zależą od stopnia metamorfizmu węgla wyjściowych, którego konsekwencją są tekstura matrycy węglowej i system porowatości kokсів. Koksy z węgli niskouwęglonych o niskiej wartości liczby Rogi wykazują prawie zupełny brak anizotropii optycznej i tylko nieznaczną anizotropię właściwości sprężystych. Tekstura matrycy węglowej jest prawie izotropowa, kształt porów regularny, a ich orientacja przypadkowa. W kokсах z węgli średniouwęglonych o wysokiej wartości liczby Rogi występuje silna anizotropia tekstury wyrażająca się wysokimi wartościami parametru R_{am} . Przejściowa orientacja porów sprawia jednak, że właściwości sprężyste tych kokсів są prawie izotropowe. Najwyższą anizotropię właściwości sprężystych wykazują karbonizaty antracytów. Charakteryzują się one małą ilością porów, przez co ich właściwości sprężyste zależą głównie od tekstury matrycy węglowej, która wykazuje dość znaczną anizotropię (wysokie wartości R_{am}).

Struktura koksu, tj. tekstura matrycy węglowej i charakter porowatości, podlega silnej transformacji w procesie wielkopieczowym, a jednym z głównych czynników sprawczych jest reakcja zgazowania dwutlenkiem węgla.

Przeprowadzono badania, których celem było określenie charakteru zmian fizycznej struktury koksu pod wpływem reakcji z CO_2 w odniesieniu do jakości koksu wyjściowego (H-6). Reakcję zgazowania prowadzono w warunkach imitujących proces wielkopieczowy. Wykonano badania właściwości fizycznych dwóch kokсів, o wysokiej i niskiej jakości, przed i po reakcji z CO_2 . Zastosowano metody mikroskopii optycznej (pomiar refleksyjności i analiza mikrotekstury), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), spektroskopii ultradźwiękowej i elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).

Pomiary refleksyjności wykazały, że pod wpływem reakcji z CO₂ wzrasta refleksyjność maksymalna i wartość dwójdobicia koksu. Wzrost parametru R_{\max} jest efektem wzrostu wymiarów płaszczyzn aromatycznych, podczas gdy wzrost parametru R_{bi} wskazuje na wzrost wysokości i poprawę wzajemnego uporządkowania pakietów płaszczyzn aromatycznych. Silniejsze zmiany struktury przejawiające się wyższym wzrostem parametrów refleksyjności stwierdzono dla koksu o lepszej jakości. Analiza mikrotekstury koksów pokazała, że w wyniku reakcji z CO₂ następuje wzrost wielkości mozaikowych elementów tekstury oraz spadek udziału tekstury izotropowej. Można sądzić, że taki charakter przemian jest wypadkową dwóch czynników oddziałujących na matrycę węglową w procesie zgazowania. Wzrost wymiarów i stopnia uporządkowania płaszczyzn grafenowych jest spowodowany wzrostem temperatury, natomiast spadek udziału tekstur izotropowych jest efektem ich erozji w wyniku reakcji z CO₂, na którą są bardziej podatne. Wyniki badań metodą mikroskopii optycznej zostały potwierdzone metodą TEM.

W wyniku reakcji z CO₂ zwiększyła się wyraźnie porowatość obydwu koksów. Przemiany polegały na zmianach zarówno wymiarów jak i kształtu porów. Nieco większy wzrost wielkości porowatości zaobserwowano dla koksu gorszego jakościowo, co wynika z większej reaktywności struktur słabiej uporządkowanych.

Badania metodą spektroskopii ultradźwiękowej ujawniły prawie dwukrotny spadek modułu sprężystości dla obydwu koksów po reakcji z CO₂, pomimo wzrostu sztywności matrycy węglowej. Oznacza to, że na właściwości sprężyste koksów większy wpływ ma system porowatości niż tekstura matrycy.

Z kolei spektroskopia EPR ujawniła wzrost koncentracji centrów paramagnetycznych w kokсах po reakcji, co również jest związane ze wzrostem porowatości, ponieważ centra paramagnetyczne znacznie łatwiej tworzą się na krawędziach płaszczyzn węglowych niż na ich powierzchni.

Na podstawie wyników badań metodami mikroskopowymi oraz spektroskopii ultradźwiękowej i EPR, stwierdzono, że właściwości sprężyste i potencjalna reakcyjność koksu zależą głównie od jego systemu porowatości, natomiast tekstura matrycy węglowej ma drugorzędne znaczenie.

PODSUMOWANIE

Wyniki między-laboratoryjnego ćwiczenia typu Round Robin dowiodły, że dokładność i precyzja pomiarów refleksyjności R'_{\max} i R'_{\min} oraz stopień rozproszenia parametrów refleksyjności obliczanych na podstawie wyników pomiarów wykonywanych w różnych laboratoriach przez różnych operatorów są wystarczające, aby na ich podstawie wyciągać podobne wnioski dotyczące stopnia uporządkowania i charakteru transformacji struktury węgla i materiałów węglowych.

Parametry refleksyjności mogą być doskonałym uzupełnieniem badań strukturalnych węgla i materiałów węglowych prowadzonych przy użyciu innych metod fizycznych, np. dyfrakcji rentgenowskiej lub spektroskopii Ramana, a jako wyjątkowo czułe wskaźniki zmian wymiarów płaszczyzn grafenowych i ich przestrzennego upakowania, pozwalają dostrzec nawet niewielkie różnice lub przemiany w strukturze badanych próbek.

Właściwości optyczne wyrażone w postaci liczbowej jednoznacznie charakteryzują strukturę badanego materiału i dobrze odzwierciedlają średni stopień uporządkowania struktury, co jest bardzo korzystne w badaniach materiałów niejednorodnych, takich jak węgle lub koksy. Dodatkową zaletą jest, że pomiary refleksyjności są obiektywne i łatwe do automatyzacji.

Parametry refleksyjności, szczególnie dwójdobicie, dobrze korelują z właściwościami technologicznymi koksów i mogą służyć do oceny ich jakości.

LITERATURA:

1. Borrego, A. G., Martin, A. J. 2010. Variation in the structure of anthracite at a fast heating rate as determined by its optical properties: An example of oxy-combustion conditions in a drop tube reactor. *Int. J. Coal Geol.* 81, 301-308.
2. Chruściel, Z., 1981, *Przegląd Górniczy* 38, 592-596.
3. Duber, S., Rouzaud, J.N., 1999. Calculation of reflectance values for two models of texture of carbon materials. *Int. J. Coal Geology* 38, 333-348.
4. Duber, S., Pusz, S., Kwiecińska, B.K., Rouzaud, J-N., 2000. On the optically biaxial character and heterogeneity of anthracites. *Int. J. Coal Geol.* 44, 227-250.
5. Hara, Y., Mikuni, O., Yamamoto, H. and Yamanaki, H., (1980), In: *Blast Furnace Coke: Quality, Cause and Effect*. Lu, W.K., (Ed), McMaster Univ., pp. 4.1-4.38.
6. Kilby, W.E., 1988. Recognition of vitrinite with non-uniaxial negative reflectance characteristics. *Int. J. Coal Geol.* 9, 267-285.
7. Kilby, W.E., 1991. Vitrinite reflectance measurement – some technique enhancements and relationships. *Int. J. Coal Geol.* 19, 201-218.
8. Kruszewska, K., 1989. The use of reflectance to determine maceral composition and the reactive-inert ratio of coal components. *Fuel* 68, 753-757.
9. Krzesińska, M., Structure and Properties of Natural and Processed Carbon Materials Studied with Ultrasounds: A Review. In *Current Topics in Acoustical Research*; Richard, R., Ed.; Research Trends: Trivandrum, India, 2003; Vol. 3, pp 43-61.
10. Marsh H. (Ed), *Introduction to Carbon Science*. Butterworths, Londyn, 1989.
11. Schapiro, N., Gray, R.J., 1964. The use of coal petrography in cokemaking. *J. Inst. Fuel* 43, 234-242.
12. Rodrigues, S., Suarez-Ruiz, I. Marques, M., Camean, I., Flores, D. 2011. Microstructural evolution of high temperature treated anthracites of different rank. *Int. J. Coal Geol.* 87, 204-211.
13. Rodrigues, S., Suarez-Ruiz, I. Marques, M., Flores, D., Camean, I. 2011. Development of graphite-like particles from the high temperature treatment of carbonized anthracites. *Int. J. Coal Geol.* 85, 219-226.
14. Stach, E., Mackowsky, M.Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., Stach's *Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1982.
15. Suarez-Ruiz, I., Garcia, A.B., 2007. Optical parameters as a tool to study the microstructural evolution of carbonized anthracites during high temperature treatment. *Energy Fuels* 21, 2935-2941.
16. Steyn, J.G.D., Smith, C.H., 1977. Coal petrography in the evaluation of South African coals. *Coal, Gold and Base Minerals of Southern Africa*, pp. 107-117.
17. Valentim, B., Rodrigues, S., Ribeiro, S., Pereira, G., Guedes, A., Suárez-Ruiz, I. 2013. Relationships between the optical properties of coal macerals and the chars resulting from fluidized bed pyrolysis. *Int. J. Coal Geol.* 111, 80-89.
18. van Krevelen D.W., 1993. *Coal – typology, chemistry, physics, constitution*, Third completely revised edition. Amsterdam, Elsevier.

5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH (ARTYSTYCZNYCH)

Przed uzyskaniem stopnia doktora

W początkowym okresie pracy moja działalność naukowa skupiała się na badaniach składników nieorganicznych występujących w węglach kamiennych wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Celem badań była ocena jakości i ilości składników mineralnych w węglach, prognozowanie ich wpływu na przebieg procesów technologicznych oraz rekonstrukcja warunków geologicznych powstawania złoża. Przy użyciu różnych metod instrumentalnych zbadano ilość i rodzaje składników mineralnych oraz charakter materii organicznej w węglach. Określono formy występowania i sposób rozprzestrzenienia składników mineralnych w badanych pokładach węgla i wykazano związki pomiędzy ilością i rodzajem składników mineralnych, a jakością materii organicznej. Stwierdzono, że dominującymi składnikami nieorganicznymi w badanych węglach są minerały ilaste, piryt, kwarc i węglany. Wykazano, że w węglach słabiej zmetamorfizowanych obok minerałów ilastych i kwarcu dominują minerały siarczkowe, natomiast w węglach wyżej uwęglonych węglany. Na podstawie wyników badań odtworzono przebieg procesów mineralizacji węgla w głównych pokładach warstw łaziskich i wyróżniono trzy etapy mineralizacji: syngenetyczny wczesny i późny oraz epigenetyczny. Przeprowadzono wstępną ocenę możliwości wpływu składników mineralnych na procesy spalania, zgazowania i upłynniania węgla. Do badań substancji mineralnej w węglu zastosowano, nowatorską wówczas, technikę niskotemperaturowego spopielenia węgla (low temperaturę ashing – LTA). Proces niskotemperaturowego spopielenia badanych węgla został przeprowadzony w Instytucie Węgla Rosyjskiej Akademii Nauk w Kemerowie (Rosja), gdzie przebywałam na miesięcznym stażu w październiku 1990 roku. Część badań wykonano w ramach rządowego programu badań podstawowych CPBP 01.16 pt. „Struktura i własności węgla i podstawy metod ich przetwórstwa”. Wyniki badań były publikowane na bieżąco (Załącznik 3, poz. II/D-1, D-2, D-3, D-4) i stanowiły podstawę pracy doktorskiej pt. „Składniki mineralne występujące w pokładach węgla kamiennego we wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego”, której promotorem była prof. dr hab. inż. Barbara Kwiecińska (AGH, Kraków). Rozprawę doktorską obroniłam w kwietniu 1993 r. na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Najważniejsze wyniki pracy doktorskiej zostały opublikowane w czasopiśmie *Mineralogia Polonica* (Załącznik 3, poz. II/D-6).

W 1992 r. przebywałam z wizytą w Instituto Nacional del Carbon (INCAR) w Oviedo (Hiszpania) gdzie wygłosiłam referat pt. „Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna węgla ze wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego”. Podczas pobytu w Hiszpanii została nawiązana współpraca pomiędzy INCAR i Zakładem Karbochemii PAN obejmująca badania korelacji pomiędzy materią mineralną i organiczną w węglach kamiennych o różnym stopniu metamorfizmu. Efektem współpracy z naukowcami z Hiszpanii była wspólna publikacja w *International Journal of Coal Geology* (Załącznik 3, poz. II/A-2).

Dodatkowo, w czasie przed uzyskaniem stopnia doktora uczestniczyłam w badaniach właściwości fizycznych węgla wyrzutowych (Załącznik 3, poz. II/D-5) oraz koncentratów macerałów węgla kamiennych (Załącznik 3, poz. II/A-1).

Po uzyskaniu stopnia doktora

W 1995 roku, w ramach projektu badawczego EUREKA 1436 „Cheap Adsorbents”, we współpracy z dr Stanisławem Duberem, rozpoczęłam badania struktury i właściwości antracytów. Początkowo badania dotyczyły zmian struktury antracytów w procesach ich utleniania. Badania te wykazały istnienie wyraźnych związków pomiędzy wartościami refleksyjności utlenianych antracytów, a wynikami ich badań metodami dyfrakcji rentgenowskiej, termogravimetrii, spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i innych. Stwierdzono, że charakter transformacji strukturalnych różni się dla poszczególnych antracytów i zależy od stopnia metamorfizmu materiału wyjściowego, czynnika utleniającego oraz warunków procesu utleniania. Wstępne wyniki badań zostały przedstawione

w referacie na międzynarodowych konferencjach International Conference on Coal Sciences), która odbyła się w Essen (Niemcy, ICCS'97) w 1997 roku oraz w Tajuan, (Chiny, ICCS'99) w 1999 roku (Zał. 3, poz. II/E-1 i E-7).

W tym samym czasie, we współpracy z dr J-N. Rouzaud z Centre de Recherche sur la Materie Divisee, CNRS (Francja), podjęte zostały badania niejednorodności struktury antracytów w oparciu o parametry refleksyjności wyznaczone metodą Kilby'ego. Wstępne wyniki tych badań zaprezentowano na międzynarodowej konferencji International Conference on Coal Sciences (ICCS'97) w Essen (Niemcy) w 1997 roku (Zał. 3, poz. II/E-2) oraz ICCS'99 w Tajuan (Chiny) w 1999 r. (Zał. 3, poz. II/E-8). W latach 1998-1999 badania te były kontynuowane pod kierunkiem prof. Barbary Kwiecińskiej w ramach projektu KBN nr 6 P04 D 030 14, pt. "Opracowanie metody określania tekstury antracytów na podstawie ich własności optycznych", w którym byłam głównym wykonawcą (Zał. 3, poz. II/I-2). Metodą Kilby'ego wyznaczono parametry refleksyjności dla kilkunastu antracytów o różnej genezie i stopniu metamorfizmu, pochodzących z różnych złóż węglowych. Stwierdzono, że badane antracyty wyraźnie różnią się pod względem właściwości optycznych oraz wykazują silną niejednorodność tekstury w obrębie poszczególnych próbek. Przedstawiono propozycję modyfikacji metody Kilby'ego uwzględniającą teksturalną różnorodność wityrynitów w danym antracycie. Zaproponowano nowy parametr, który w oparciu o dane pomiarowe, określa w sposób liczbowy stopień niejednorodności tekstury antracytów. Przeprowadzono głęboką analizę parametrów refleksyjności wyznaczonych metodą Kilby'ego w odniesieniu do struktury wewnętrznej badanych antracytów. Wykazano, że parametr R_{ev} związany jest z chemiczną strukturą podstawowych jednostek strukturalnych, podczas gdy parametry R_{st} i R_{am} zależą od przestrzennej orientacji pakietów warstw aromatycznych w antracytach. Częstkowe wyniki badań były prezentowane na międzynarodowych konferencjach w 1998 r. (50 sesja ICCP, Porto, Portugalia) i w 1999 r. (ICCS'1999, Tajuan, Chiny – Zał. 3, pozycja II/E-5). Końcowe wyniki badań zostały opublikowane w obszernym artykule w International Journal of Coal Geology (Zał. 3, poz. II/A-3).

W kwietniu 1998 r. odbyłam wizytę w Institut de Physique-electronique et de Chimie w Metz (Francja), gdzie dla pracowników naukowych oraz dla studentów roku dyplomowego specjalizujących się w dziedzinie fizyki i chemii fizycznej materiałów (Physique et Physicochimie de la Matiere et des Materiaux – DEA PPM) wygłosiłam referat pt. „Zastosowanie mikroskopii optycznej do badań struktury materiałów” (Application of optical microscopy for studying materials' structure).

We wrześniu 1998 r. przebywałam z wizytą w Instituto Nacional del Carbon w Oviedo (Hiszpania), podczas której zapoznałam się z metodą utleniania węgla i materiałów węglowych w chłodnej plazmie tlenowej. Efektem wizyty były m.in. wspólne badania antracytów utlenianych w plazmie tlenowej, w których mój udział polegał na analizie właściwości optycznych i morfologii ziaren antracytów. Badania mikroskopowe antracytów utlenionych w plazmie tlenowej wykazały, że ich właściwości optyczne (refleksyjność) prawie nie uległy zmianie. Zaobserwowano natomiast zmiany morfologii ziaren polegające na erozji ich powierzchni. Charakter tych zmian okazał się być bardziej związany ze składem petrograficznym niż ze stopniem metamorfizmu antracytów. Silniejszej erozji ulegały ziarna zawierające macerały inertynitowe, o bardziej urozmaiconej powierzchni. Wyraźne zmiany morfologii powierzchni, przy jednoczesnym braku zmian wartości refleksyjności wskazują, że proces utleniania w plazmie tlenowej przebiega intensywnie, ale tylko w strefie przypowierzchniowej, natomiast wewnętrzna część ziaren pozostaje niezmienniona. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane na międzynarodowej konferencji ICCS'99 w Chinach (Zał. 3 poz. II/E-6).

W 2001 roku, we współpracy z prof. Martą Krześcińską z Zakładu Karbochemii PAN, dr inż. Andrzejem Koszorkiem i dr inż. Mariuszem Minkiną z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej oraz mgr. inż. Romanem Buszko z koksowni Zdieszowice rozpoczęliśmy badania właściwości fizycznych węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia i otrzymanych z nich koksów oraz korelacji pomiędzy tymi właściwościami, w celu znalezienia nowych parametrów jakościowych węgla użytecznych przy typowaniu węgla do koksowania. W 2002 roku otrzymaliśmy na ten cel grant z Komitetu Badań Naukowych, którego byłam kierownikiem (Zał. 3, poz. II/I-1). W ramach realizacji niniejszego grantu

dziewięć węgli typów od 33 do 42 o zróżnicowanych zdolnościach koksotwórczych (RI od 0-76) scharakteryzowano pod względem chemicznym, petrograficznym i technologicznym, a następnie koksowano pojedynczo w retorcie Jenknera. Dla wszystkich próbek węgla i kokсів wykonano badania ultradźwiękowe, mikroskopowe oraz gęstości rzeczywistej i porowatości. Stwierdzono istnienie wyraźnych korelacji pomiędzy właściwościami fizycznymi kokсів i węgla wyjściowych. Im wyższy stopień uwęglenia węgla, tym niższa porowatość, a wyższa anizotropia optyczna i wytrzymałość mechaniczna kokсів. Właściwości sprężyste kokсів okazały się wprost proporcjonalne do właściwości sprężystych węgla wyjściowych. Dodatkowo, anizotropia właściwości sprężystych koksu wykazuje związek ze zdolnością do koksowania węgla wyjściowego wyrażoną liczbą Rogi. Stwierdzono, że istnieje silna zależność pomiędzy porowatością kokсів a ich wytrzymałością mechaniczną. Właściwości optyczne kokсів odzwierciedlające teksturę matrycy węglowej również wykazują związek z parametrami technologicznymi kokсів. Efekty badań właściwości fizycznych węgla i ich kokсів były prezentowane na kilku międzynarodowych konferencjach (Załącznik 3, poz. II/E-10, E-11, E-13, E-15, E-16, E-17, E-18) oraz publikowane w czasopiśmie *Acta Montana* (Załącznik 3, poz. II/B-8) i *KARBO* (Załącznik 3, poz. II/D-13, D-16, D-18, D-20). Wstępne wyniki badań zwróciły moją uwagę na możliwość zastosowania parametrów refleksyjności do oceny jakości kokсів, co w przyszłości stało się jednym z głównych obiektów moich zainteresowań naukowych.

W latach 2002-2003, wspólnie z dr hab. Martą Krześcińską i dr hab. Barbarą Pilawą, uczestniczyłam w badaniach zmienności właściwości fizycznych węgla kamiennych w zależności od stopnia ich metamorfizmu realizowanych w ramach grantu KBN nr 5 T12 B 052 23, pod kierownictwem prof. Barbary Kwiecińskiej z AGH. Badaniom poddano 11 węgla kamiennych o zróżnicowanym stopniu metamorfizmu od węgla nisko uwęglonych do antracytowych przy użyciu mikroskopii optycznej, spektroskopii ultradźwiękowej i spektroskopii EPR. Wykazano, że prędkość ultradźwięków, gęstość rzeczywista, średnia zdolność odbicia światła oraz całkowita koncentracja centrów paramagnetycznych zmieniają się wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka C w węglu kamiennym. Maksymalna prędkość rozchodzenia się ultradźwięków w węglu oraz gęstość rzeczywista zmniejsza się łagodnie wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka C aż do ok. 88-90 % wag., po czym szybko wzrasta dla większych zawartości pierwiastka C. Średnia refleksyjność węgla kamiennych rośnie wraz ze wzrostem zawartości węgla pierwiastkowego aż do „nasycenia” przy zawartości $C^{daf} \geq 90\%$. Powyżej 91 % C (antracyty) wartości refleksyjności i anizotropia optyczna węgla zwiększają się skokowo. Koncentracja centrów paramagnetycznych wzrasta ze wzrostem anizotropii sprężystości badanych węgla, a szerokość linii wszystkich zidentyfikowanych centrów paramagnetycznych maleje ze wzrostem gęstości rzeczywistej węgla. Zaobserwowano również spadek wartości parametru g szerokiej linii Gaussa i Lorentza 1 ze wzrostem zawartości pierwiastka C oraz ze wzrostem średniej refleksyjności badanych węgla. Stwierdzono, że badania optyczne i metodą spektroskopii EPR dotyczą ciągłej matrycy węglowej, podczas gdy badania ultradźwiękowe odzwierciedlają charakter zarówno matrycy jak i systemu porów występujących w węglu. Wyniki badań właściwości fizycznych odniesiono do fizycznego modelu struktury węgla kamiennego opracowanego przez Hirscha i otrzymano zgodność z trzema strukturami tego modelu, tj. strukturą otwartą, strukturą cieczy i strukturą antracytową. Wyniki badań były prezentowane na międzynarodowych konferencjach w Utrechcie (Holandia) i w Cairn (Australia) (Załącznik 3, poz. II/E-14), a następnie zostały opublikowane w czasopiśmie *Energy & Fuels* (Załącznik 3, poz. II/A-5), oraz w czasopiśmie *Karbo* (Załącznik 3, poz. II/ D-14 i D-15).

Przy okazji badań właściwości fizycznych węgla kamiennych przeprowadziłyśmy podobne badania dla specyficznej odmiany węgla jakim jest szungit. Wyniki badań szungitu zostały opublikowane w czasopiśmie *International Journal of Coal Geology* (Załącznik 3, poz. II/A-7).

W latach 2006-2008, w ramach grantu MNiSW nr 4 T12B 044 29 uczestniczyłam w badaniach porównawczych wybranych właściwości fizycznych węgla o różnej zdolności do koksowania i ich mieszanek dwu- i trójskładnikowych oraz uzyskanych z nich kokсів. Celem badań było m.in. określenie charakteru oddziaływań pomiędzy składnikami mieszanek węglowych stosowanych do koksowania i ich wpływu na jakość koksu. Do badań wybrano 3 węgle standardowo używane

do sporządzania mieszanek wsadowych w polskich koksowniach, tj. węgiel Zofiówka (typ 35.1) o bardzo dobrych właściwościach koksowniczych, Krupiński (typ 34.1) o słabych właściwościach koksowniczych i Szczygłowiec (typ 34.2) o pośrednich właściwościach koksowniczych. Zbadano właściwości optyczne (refleksyjność), parametry spektroskopii EPR oraz własności sprężyste węgla wyjściowych i wybranych mieszanek węglowych oraz uzyskanych z nich koksów. Stwierdzono, że istnieje wyraźny związek pomiędzy wielkością mierzonych parametrów fizycznych, a udziałem poszczególnych węgla w mieszance wyjściowej. Zależności te są słabsze dla mieszanek trójskładnikowych niż dwu-składnikowych, co wskazuje na bardziej złożony charakter oddziaływań pomiędzy poszczególnymi węglami w mieszankach o większej ilości składników. Zaobserwowano, że nawet niewielki udział w mieszance węgla o najlepszych właściwościach koksujących (Zofiówka) ma istotny wpływ na jakość koksu. Dodatkowo przeprowadzono badania charakteru oddziaływań termicznych pomiędzy składnikami mieszanek węglowych oraz wpływu różnych dodatków do podstawowej mieszanki węglowej. Wyniki badań były prezentowane na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, a następnie opublikowane w pięciu artykułach w *International Journal of Coal Geology* (Zał. 3, poz. II/A-8, A-9, A-10, A-11, A-12).

Od 2006 roku, pod kierunkiem dr hab. Marty Krzesińskiej, wraz z mgr. inż. Justyną Zachariasz (później Justyną Majewską) i dr hab. Barbarą Pilawą uczestniczyłam w badaniach wpływu temperatury pirolizy wybranych materiałów roślinnych na strukturę i właściwości fizyczne otrzymanych karbonizatów. Obiektem badań były monolityczne karbonizaty juki i bambusa, otrzymane drogą powolnej pirolizy w atmosferze azotu w temperaturach od 550 do 950 °C. Mój udział w badaniach polegał na analizie morfologii powierzchni oraz wykonaniu pomiarów refleksyjności karbonizatów juki i bambusa. Wyniki badań wykazały stopniowy wzrost wartości refleksyjności we wszystkich rodzajach karbonizatów, co wskazywało na rosnący stopień uporządkowania struktury aromatycznej badanych próbek. Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Biomass & Bioenergy* (Zał. 3, poz. II/A-6) oraz w czasopismach krajowych *Inżynieria Materiałowa* i *Engineering of Biomaterials* (Zał. 3, poz. II/D-17, D-19, D-22).

W latach 2009-2011 uczestniczyłam w polsko-bułgarskim projekcie pt. „Wytwarzanie i charakterystyka pianek węglowych z węgla i biomasy” (Zał. 3, poz. II/I-6), w którym zajmowałam się badaniami pianek węglowych metodami skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroskopii optycznej. Wyniki badań zostały opublikowane w dwóch artykułach naukowych w czasopiśmie *Carbon* (Zał. 3, poz. II/A-13) oraz *Bulgarian Chemical Communications* (Zał. 3, poz. II/D-21).

Od 2012 roku, wspólnie z Dr inż. Urszulą Szelugą, Inż. Sylwią Czajkowską i Mgr. inż. Bogumiłą Nagel (obecnie Kumanek) zajmuję się badaniami dotyczącymi wykorzystania antracytów jako napełniaczy w kompozytach polimerowo-węglowych. Badania te realizowane są w ramach grantu NCN nr 2012/05/B/ST5/00386, w którym jestem głównym wykonawcą. Wstępne wyniki badań zostały zaprezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych (Zał. 3, poz. II/E-20, E-21) oraz opublikowane w czasopiśmie *Polymer Composites* (Zał. 3, poz. II/A-14).

Jako wykonawca biorę również udział w polsko-bułgarskim projekcie pt. „Otrzymywanie i charakterystyka materiałów węglowych z polimerowych produktów ubocznych i odpadów” (Zał. 3, poz. II/I-7), w którym jestem odpowiedzialna za badania materiałów węglowych metodami mikroskopowymi.

W 1998 r. zostałam przyjęta do *International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP). Wzięłam udział w ośmiu kongresach ICCP uczestnicząc w seminariach roboczych oraz w ćwiczeniach między-laboratoryjnych typu „Round Robin”. W 2001 r. na spotkaniu ICCP w Kopenhadze (Dania) zostałam wybrana liderem grupy roboczej (Structural Working Group), której celem było sprawdzenie możliwości zastosowania parametrów refleksyjności do oceny stopnia uporządkowania struktury węgla i materiałów węglowych. Opracowałam podstawy teoretyczne oraz zorganizowałam między-laboratoryjne ćwiczenie „Round Robin”, którego efekty zostały szczegółowo przedstawione w części autoreferatu opisującej „osiągnięcie naukowe” (Zał. 3, poz. I/A-9). Ponadto, wspólnie z prof. Barbarą Kwiecińską, uczestniczyłam w przygotowaniu rozdziałów do *Podręcznika Petrologii Węgla* (ICCP

Handbook for Coal Petrology) dotyczących węgla pirolitycznego oraz mikroskopii elektronowej SEM i TEM jako metod stosowanych w badania węgla i materiałów węglowych. Materiały te zostały zaakceptowane i oczekują na opublikowanie. W latach 2001, 2003 i 2011 byłam współautorką sprawozdań z kongresów ICCP publikowanych w Przeglądzie Geologicznym (Zał. 3, poz. II/D-10, D-11, D-24) oraz w Materiałach XXVI Sympozjum nt. Geologia Formacji Węglonośnych Polski (Zał. 3, poz. II/E-12).

W latach 2000-2007 byłam członkiem American Chemical Society.

W 2001 roku zostałam przyjęta do The Society for Coal and Organic Petrology (TSOP).

Od 2009 roku jestem członkiem komitetu redakcyjnego czasopisma International Journal of Coal Geology wydawanego przez wydawnictwo Elsevier.

Od 2006 roku napisałam 22 recenzje dla czasopism naukowych o tematyce węglowej, w tym: International Journal of Coal Geology, Fuel oraz Energy & Fuels (Zał. 3, poz. III/P1-3).

W 1997 r. sprawowałam opiekę merytoryczną w zakresie przygotowywania preparatów mikroskopowych i pomiarów refleksyjności nad doktorantem Instytutu Nauk Geologicznych PAN w Krakowie w związku z realizacją pracy doktorskiej pt. „Analiza facjalna wybranych pokładów z krakowskiej serii piaskowcowej Zagłębia Górnośląskiego”.

W 1999 r. sprawowałam opiekę merytoryczną w zakresie pomiarów refleksyjności substancji organicznej rozproszonej w skałach metamorficznych nad doktorantem Ecole Normale Superieur w Paryżu (Francja).

Na przełomie 2004 i 2005 r. sprawowałam opiekę merytoryczną w zakresie badań mikroskopowych koksów nad dyplomantem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, w związku z realizacją pracy magisterskiej pt. „Komputerowa analiza mikroskopowych obrazów koksów metalurgicznych”.

Pracuję w Instytucie Polskiej Akademii Nauk i w związku z tym nie prowadzę działalności dydaktycznej.

Podsumowując, na mój dorobek naukowy składają się łącznie **72** publikacje, w tym **24** artykuły opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), **24** artykuły opublikowane w czasopismach międzynarodowych lub krajowych spoza bazy JCR oraz **21** publikacji w materiałach konferencyjnych z konferencji krajowych (2) i międzynarodowych (19). Sumaryczny Impact Factor wszystkich publikacji wg bazy Web of Science (WoS) wynosi **42.214**, a wg listy czasopism punktowanych MNiSW z 2013 r. stanowią one równoważnik **916** punktów algorytmowych. Wg bazy Web of Science publikacje z moim udziałem były cytowane **180** razy (bez autocytowań), a **indeks Hirscha** wynosi **10**. Brałam lub biorę udział w **8** projektach badawczych, krajowych i międzynarodowych. Byłam kierownikiem jednego z tych projektów (Zał. 3, pozycja II/I-1), a w pozostałych byłam lub jestem głównym wykonawcą (Zał. 3, pozycja II/I-2 – I-8). Wyniki swoich badań prezentowałam na **42** konferencjach naukowych, krajowych (9) i międzynarodowych (33), na których wygłosiłam **14** referatów (6 krajowych, 8 międzynarodowych), byłam współautorką **12** referatów lub komunikatów i **54** posterów. Byłam też recenzentem **22** artykułów naukowych dla czasopism International Journal of Coal Geology, Fuel i Energy&Fuels.

Zdecydowana większość mojego dorobku naukowego powstała w okresie po uzyskaniu stopnia doktora.