

Szczecin, 15.06.2022 r.

Dr hab. inż. Elżbieta Gabruś, prof. ZUT  
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
e-mail: Elzbieta.Gabrus@zut.edu.pl

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza KOTKOWSKIEGO  
pt. „**Badanie procesów sorpcji – desorpcji dla karbonizatów popirolitycznych**”  
wykonanej pod kierunkiem naukowym Pana prof. dr hab. inż. Eugeniusza Molgi  
oraz Pana dr hab. inż. Roberta Cherbańskiego, prof. uczelni

### 1. Podstawa oceny

Recenzja przygotowana na wniosek Rady Naukowej Dyscypliny „Inżynieria Chemiczna” w Politechnice Warszawskiej Uchwały nr RNDICh.4-7.2022.

### 2. Informacje o Doktorancie

Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski jest absolwentem Politechniki Warszawskiej, gdzie w 2014 roku uzyskał tytuł zawodowy inżyniera, a w 2017 roku stopień naukowy magistra. W 2017 roku Doktorant rozpoczął studia III stopnia na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej macierzystej Uczelni, które ukończył w 2022 roku. W 2019 roku podjął pracę jako asystent badawczo - dydaktyczny w Zakładzie Kinetyki i Termodynamiki Procesowej, a od 2021 kontynuuje tamże pracę jako młodszy badacz.

Przewód doktorski został wszczęty 25.09.2018 roku na Wydziale Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Eugeniusza Molgi oraz Pana dr hab. inż. Roberta Cherbańskiego, prof. uczelni jako promotora pomocniczego. Wyniki prac badawczych Doktorant opublikował w 8 współautorskich artykułach w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, a kolejna praca została przyjęta do druku w 2022 roku.

Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski aktywnie uczestniczył w 17 konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych, również jako prelegent. Oprócz działalności naukowej, Doktorant wykazał się aktywnością dydaktyczną i organizacyjną, zyskując uznanie i liczne wyróżnienia, a także stypendium Rektora Politechniki Warszawskiej dla najlepszych doktorantów. Ponadto Doktorant angażuje się w działalność samorządową i sportową.

### 3. Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa obejmuje 359 stron, zawiera 35 rysunków, 91 wykresów i 106 tabel w tekście głównym oraz w załącznikach. Ponadto zawiera spisy treści, rysunków, tabel, wykresów, symboli, cytowanej literatury, publikacji własnych i osiągnięć oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. W pracy wykorzystano 156 pozycji literaturowych, głównie artykułów i książek naukowych z XXI wieku, a w szczególności ostatnich 15 lat. Układ pracy podporządkowany został analizie wyników doświadczalnych bez typowego przeglądu literatury na początku pracy, dotyczącego głównego tematu pracy tj. procesów adsorpcji i desorpcji. Piśmiennictwo zostało wybrane i zastosowane poprawnie.

Spis treści jest bardzo szczegółowy i obejmuje 4 strony. Podział pracy na rozdziały jest uzasadniony merytorycznie, ale niektóre, krótkie podrozdziały, należałoby połączyć, szczególnie gdy omawiany jest układ badawczy z metodyką badawczą np. 6.2.4+6.2.5, 6.3.3+6.3.4, 6.5.3+6.5.4, 6.6.3+6.6.4. Z kolei, zgodnie z zasadami edytorskimi rozdział dzieli się na co najmniej dwa podrozdziały, tu mamy pojedyncze 3.1.1 i 7.2.1. Tytuły tabel i wykresów są w wielu przypadkach za długie i wprowadzają zbyt wiele szczegółów.

Formatowanie pracy jest niejednorodne np. w stosowaniu wcięć akapitów i sposobie zapisu jednostek. Zastosowane w dużej części pracy nawiasy kwadratowe wraz z piętrowym zapisem jednostek niekorzystnie sformatowały tekst, przy czym autor nie był konsekwentny i stosował również zapis linearny i nawiasy okrągłe, co z kolei było wizualnie korzystne, nie wyróżniając jednostek z tekstu.

Do opisu ilustracji stosowane są dwa określenia: wykres i rysunek, co jest nieco mylące. Słaba jakość niektórych rysunków i wykresów utrudnia odczyt informacji np. niedostosowana do wymiarów grubość linii na Rys.6.17, na wykresie 6.27 nie widać kolorów anonsowanych w tekście, a na wykresach 7.5 i 7.6 brak punktów doświadczalnych.

Doktorant zastosował nietypowe oznaczenia np. dla wielkości adsorpcji symbol był różny w zależności od jednostki, ale trzeba przyznać, że Doktorant był konsekwentny w całej pracy. Pewnym mankamentem było wprowadzenie zbyt długich, wieloczłonowych indeksów dolnych np.  $a_{v,m,DA,heksan}$  (s.119) z pełną nazwą adsorbentu.

Język dysertacji jest generalnie poprawny. Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski wykazał się umiejętnością redagowania tekstów naukowych, posługiwania się odnośnikami i analizowania prezentowanych wyników, a nieliczne błędy językowe nie umniejszają wartości merytorycznej pracy. Pomimo niewątpliwych zalet, w mojej opinii oceniana praca doktorska mogła i powinna być bardziej zwięzła.

#### 4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Celem pracy doktorskiej była zbadanie i ocena możliwości zastosowania karbonizatów popirolitycznych do adsorpcyjnego usuwania lotnych związków organicznych (LZO) z powietrza oraz regeneracji tych adsorbentów *in situ*. Adsorbenty zostały wytworzone w procesie pirolizy materiału odpadowego jakim są zużyte opony, a następnie aktywowane fizycznie lub chemicznie. Dobrze uzasadniony cel pracy wpisuje się w ekotrendy oraz ideę *zero waste* ze wskazaniem zagospodarowania wszystkich produktów pirolizy. Temat pracy doktorskiej nie narzucał ograniczeń, a jego realizacja została oparta na szerokim zakresie badawczym obejmującym zarówno prace eksperymentalne, jak i modelowanie procesowe.

Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski zastosował nowoczesne techniki pomiarowe i korzystał z zaawansowanych technologicznie, komercyjnych aparatów i urządzeń. Wykorzystane zostały m.in. termograwimetr, porozymetr, reaktor rurowy, aparatura do badania adsorpcji fizycznej metodą wolumetryczną, laboratoryjny oporowy piec rurowy i mikroskop elektronowy. Doktorant w załączniku nr 1 zestawiał i opisał szczegółowo stosowaną aparaturę. Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski wykazał się wyjątkową skrupulatnością w opisie wszystkich czynności pomiarowych oraz procedur eksperymentalnych i obliczeniowych, co świadczy o dobrym opanowaniu technik badawczych i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy badawczej.

Tematyka ocenianej pracy doktorskiej dotyczy aktualnych i rozwojowych możliwości ograniczenia emisji lotnych związków organicznych do atmosfery, istotna z punktu widzenia ochrony środowiska i zbieżna z ideą zrównoważonego rozwoju. Mgr inż. Tomasz Kotkowski postawił hipotezę badawczą, zgodnie z którą karbonizat popirolityczny poddany procesowi aktywacji może być używany jako efektywny adsorbent par LZO. Doktorant przedstawił w dysertacji pełny cykl badawczy w sposób metodyczny i logicznie uporządkowany. Należy podkreślić, że przyjęty przez Niego program badawczy był dość ambitny zarówno ze względu na aspekt naukowy, jak i użytkowy. W ramach pierwszego etapu wytwarzany był karbonizat na drodze pirolizy odpadowych materiałów pochodzących z utylizacji opon samochodowych, po czym prowadzono aktywację karbonizatu materiału pierwotnego z zastosowaniem metod fizycznych i chemicznych. Ten etap badań realizowany był w małej skali, a następnie powiększonej skali w celu uzyskania wystarczającej do dalszych badań ilości aktywowanego karbonizatu. Otrzymany produkt traktowany był jako nowy adsorbent i zbadany pod kątem składu pierwiastkowego i tekstury oraz określono dla niego powierzchnię właściwą, pojemność adsorpcyjną oraz rozkład wielkości porów. Na podstawie kształtu histerezy adsorpcyjno-desorpcyjnej zidentyfikowano w karbonizacie obecność porów szczelinowych. Pojemność adsorpcyjna aktywowanego karbonizatu względem n-heksanu była o 50% większa niż dla

nieaktywowanego karbonizatu i była również większa niż dla niektórych komercyjnych węgli aktywnych takich jak: CAG, CAON, CAON723, CAON1023, CAG1173. Podjęto też z powodzeniem próby wytworzenia granulatu z mieszaniny karbonizatu z melasą.

Analizę przydatności karbonizatu do wychwytywania par LZO Doktorant przeprowadził głównie dla adsorpcji n-heksanu jako reprezentanta tej grupy problematycznych związków. Równowagi adsorpcji n-heksanu na karbonizacie wyznaczono w temperaturach 25, 30 i 40 °C, uzyskując nietypową zależność wielkości adsorpcji od temperatury. Krzywe równowagowe odpowiadały II typowi izoterm według klasyfikacji IUPAC, a do ich opisu Doktorant zastosował osiem modeli izoterm: Freundlicha, Sipsa, Totha, Dubinina – Radushkevicha, Dubinina-Astakhova, Aranovicha – Donohue'a – Totha, Aranovicha – Donohue'a – Sipsa, rozszerzonej izotermy Langmuira. Spośród nich najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych uzyskane zostało za pomocą izotermy Freundlicha. Do opisu szybkości procesu adsorpcji zastosowano modele kinetyczne: pseudo-pierwszorzędowej (PFO) i pseudo-drugorzędowej (PSO) kinetyki adsorpcji oraz Elovicha, z których najlepiej sprawdził się ostani. W oparciu o analizę wyników w świetle modeli dyfuzyjnych: IPD, HSDM i Boyda stwierdzono, że szybkość poszczególnych etapów transportu masy jest porównywalna, a proces adsorpcji złożony. Badania równowagowe i kinetyczne potwierdziły, że aktywowany karbonizat popirolityczny może być potraktowany jak pełnowartościowy adsorbent do wychwytywania LZO. Dla urealnienia warunków panujących w praktyce podczas adsorpcji par LZO z powietrza, uwzględniono obecność pary wodnej. W tym celu Doktorant przeprowadził badania doświadczalne oraz symulacje komputerowe wpływu obecności pary wodnej na adsorpcję n-heksanu na aktywowanym karbonizacie, określając zakres jego istotności.

Dalsze badania możliwości zastosowania karbonizatów popirolitycznych Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski realizował w procesie przepływowym w kolumnie z nieruchomym złożem, a wyniki adsorpcji par n-heksanu porównał z materiałem referencyjnym - węglem aktywnym. Profile stężeniowe (krzywe przebiecia) uzyskane na wylocie z kolumny podczas etapu adsorpcji opisano modelami Thomasa, Yoona - Nelsona oraz Boharta - Adamsa uzyskując bardzo dobre odwzorowanie dla adsorbentu komercyjnego, ale znacznie gorsze dla karbonizatu aktywowanego i nieaktywowanego. W związku z powyższym Doktorant opracował opis matematyczny procesu adsorpcji uwzględniający w mechanizmie transportu masy obok dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej również efekt występowania dyspersji masy. Doktorant wyprowadził adekwatne równania bilansu masy i ciepła dla złoża według modelu pseudohomogenicznego, w którym efektywny współczynnik dyfuzji w ciele porowatym umożliwia skorygowanie wartości współczynnika dyfuzji molekularnej poprzez odwzorowanie

struktury ciała stałego za pomocą dwóch parametrów: krętości porów i porowatości. Ze względu na dużą złożoność mechanizmu procesu adsorpcji w złożu, Doktorant wykonał analizę istotności poszczególnych etapów transportu masy w badanym układzie adsorpcyjnym metodą momentów statystycznych, wykazując, że najważniejszą rolę odgrywa dyspersja osiowa. Równania modelowe wraz z odpowiednio sformułowanymi warunkami granicznymi Doktorant rozwiązywał numerycznie z zastosowaniem dedykowanego oprogramowania i własnych procedur, a następnie zweryfikował doświadczalnie. Zaproponowany model matematyczny odzwierciedlał przebieg procesu adsorpcji na karbonizatach popirolitycznych z zadowalającą dokładnością, potwierdzając słuszność przyjętych założeń.

W celu wielokrotnego użycia karbonizatów popirolitycznych, instalacja adsorpcyjna została wyposażona w układ do termicznej regeneracji złoża metodą mikrofalową, opartą na absorpcji pola elektromagnetycznego przez ziarna adsorbentu i generowaniu w nich energii cieplnej, stanowiąc tzw. wewnętrzne źródło ciepła. Wciąż nie do końca poznany mechanizm tego procesu był przedmiotem badań w kontekście opracowania techniki regeneracji adsorbentów *in situ* dla cyklicznie pracujących kolumn adsorpcyjnych, umożliwiających oczyszczanie strumieni gazu z par LZO. Przeprowadzone badania i rozpoznanie możliwości aplikacyjnych są istotnym etapem w rozwoju metod wykorzystania karbonizatów popirolitycznych.

Doktorant, wykonując kompleksowe badania procesów adsorpcji - desorpcji dla aktywowanych karbonizatów popirolitycznych, zrealizował cel rozprawy doktorskiej i potwierdził hipotezę badawczą o możliwości stosowania adsorbentów pozyskanych z materiałów odpadowych do wychwytywania lotnych związków organicznych.

### **Uwagi krytyczne**

Po przestudiowaniu rozprawy doktorskiej można stwierdzić, że została ona realizowana poprawnie pod względem merytorycznym, napisana ładnym, naukowym językiem, a wkład pracy Kandydata w badaniach eksperymentalnych, modelowaniu i opracowaniu wyników jest bardzo duży. Nasuwa się jednak kilka uwag krytycznych, z których pierwsza dotyczy niezwykle rozbudowanego opracowania wyników na 359 stronach, które w pewnych punktach wydaje się nieco przesadne. Z uznaniem odnotowuję, że Doktorant posiadał rozległą wiedzę na temat utylizacji zużytych opon. Jednakże w temacie pracy jest „karbonizat popirolityczny”, a zatem obszerna charakterystyka samych opon i nazbyt szczegółowy opis pirolizy niepotrzebnie w mojej ocenie wydłuża i tak już nadmiernie rozbudowaną dysertację. Docenić należy bardzo dobre przygotowanie Doktoranta do samodzielnej pracy badawczej, ale drobiazgowo

objaśniane procedury eksperymentalne i szczegółowa analiza niemal każdego aspektu pomiarów w kontekście szeroko zakrojonego planu badawczego powoduje wydłużenie rozprawy o kolejne strony. Ponadto bardzo dużo miejsca poświęca Doktorant błędom pomiarowym eksponując je nawet w bardziej przejrzysty sposób niż kluczowe wyniki swoich badań.

W czasie publicznej obrony pracy doktorskiej chciałabym prosić Doktoranta o wyjaśnienie następujących kwestii:

1. Tabela 6.34. Izoterma Totha, parametr  $m_{m,T,heksan}$  powinien mieć sens fizyczny korespondujący ze stężeniem adsorbentu w fazie zaadsorbowanej. Jak wyjaśnić tak duże i rozbieżne wartości?
2. Według danych w Tab. 6.37 maksymalna pojemność adsorpcyjna aktywowanego karbonizatu to prawie 4,9 g n-heksanu na 1 gram adsorbentu. Jak to wyjaśnić?
3. W cyklicznych badaniach kolumnowych zastosowano tylko nieformowany karbonizat o drobnym uziarnieniu. Czy wykonano jakieś testy kolumnowe z granulatem? Jakie są szanse na aplikację granulatu?
4. W jakiej postaci stosowany był susceptor? Dodatek magnetytu (około 10%) do adsorbentu w kolumnie zmniejsza pojemność adsorpcyjną złoża. Czy przy ocenie czasu desorpcji brano pod uwagę ten aspekt? Tylko jeden pomiar nr 22 w Tab.6.54 dotyczy tego zagadnienia, gdy zaadsorbowano i w efekcie zdesorbowano wyraźnie mniej heksanu w porównaniu z pomiarem nr 21. W jaki sposób susceptor może być zastosowany w większej skali?
5. Tabela 6.55. Jak wyjaśnić złożoną zależność wpływu wielkości strumienia azotu na wielkości adsorpcji (nr 4-7) i stopnia desorpcji (nr 11-14) oraz brak powtarzalności wielkości adsorpcji (nr 15-17)?
6. Wykresy 6.47, 6.55, 6.58 dotyczą badań adsorpcji na materiale referencyjnym i są prezentowane indywidualnie. Czy nie lepiej byłoby połączyć je bezpośrednio na wspólnym wykresie z materiałem będącym przedmiotem badań w ramach pracy doktorskiej? Dla materiału referencyjnego uzyskano krzywe przebiecia o sigmoidalnym przebiegu (Wykres 7.12), a profile stężeniowe dla adsorpcji n-heksanu na karbonizacie wykazują odmienny kształt (Wykres 7.13). Proszę wyjaśnić przyczynę różnic.
7. Czy określano wielkość adsorpcji szczątkowej w złożu w kolejnych cyklach?
8. Średnice cząstek karbonizatu były bardzo małe, czy analizowano opory przepływu gazu przez złożo?

9. Jaki wpływ miała obecność adsorbentu na absorpcję mikrofal podczas regeneracji obciążonego złoża adsorbentu?

Wymienione powyżej uwagi krytyczne nie obniżają wysokiej merytorycznej wartości pracy, ale ich uwzględnienie podniosłoby walory poznawcze rozprawy.

### **Wnioski końcowe**

Po dokładnym zapoznaniu się z pracą doktorską Pana mgra inż. Tomasza Kotkowskiego stwierdzam, że Doktorant wykazał się zaawansowaną wiedzą teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych i korzystania z nowoczesnych technik badawczych. Rozprawę doktorską Pana mgra inż. Tomasza Kotkowskiego oceniam pozytywnie i uważam, że wnosi ona nową wiedzę do dziedziny nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Przedstawiona rozprawa doktorska odpowiada wszystkim warunkom stawianym rozprawom doktorskim określonym w art. 13 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgra inż. Tomasza Kotkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgra inż. Tomasza Kotkowskiego zawiera istotne elementy nowości naukowej i została zrealizowana na wysokim poziomie pod względem merytorycznym, jak i praktycznym. Biorąc również pod uwagę znaczny dorobek publikacyjny Doktoranta zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o rozważenie wyróżnienia przedstawionej do oceny pracy.

*Elżbieta Galus'*