dr hab. inż. Katarzyna Bizon, prof. PK
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Kraków, 6 wrzesień 2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej**
**Pana mgr inż. Krzysztofa Kowalskiego**
**pt. *„Analiza teoretyczno-doświadczalna procesu regeneracji węgli aktywnych metodą ogrzewania rezystancyjnego w cyklicznych układach adsorpcyjnych”***
**wykonanej pod kierunkiem Promotora, Pani dr hab. inż. Elżbiety Gabruś, prof. ZUT oraz Promotora pomocniczego, Pani dr inż. Doroty Downarowicz**

**Podstawa opracowania recenzji**

Podstawę formalną sporządzenia recenzji rozprawy autorstwa Pana mgra inż. Krzysztofa Kowalskiego stanowi pismo ZUT/RDICh/17/2023 Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń z dnia 21 lipca 2023 r.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Elżbiety Gabruś, prof. ZUT (promotor) oraz Pani dr inż. Doroty Downarowicz (promotor pomocniczy). Zgodnie z obowiązującą od 2022 r. nową klasyfikacją dziedzin i dyscyplin naukowych nadanie stopnia przewiduje się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie *Inżynieria Chemiczna*.

**Cel i zakres oraz ogólna ocena merytoryczna rozprawy**

Ustanawianie coraz bardziej rygorystycznych norm w zakresie jakości powietrza przyczynia się do konieczności rozwijania nowych, skuteczniejszych i jednocześnie mniej energochłonnych technik oczyszczania powietrza z różnego rodzaju zanieczyszczeń. Jedną z metod usuwania lotnych związków organicznych (LZO) z powietrza jest adsorpcja prowadzona w cyklicznie pracujących układach adsorpcyjno-desorpcyjnych. W klasycznych rozwiązaniach stały sorbent jest regenerowany termicznie

za pomocą pary wodnej lub gorącego inertu. Proces ten jest jednak zarówno wysoce energochłonny jak i czasochłonny.

Alternatywną i bardzo obiecującą metodą regeneracji złóż w cyklicznych instalacjach adsorpcyjnych jest metoda rezystancyjna bezpośrednia. Możliwość jej skutecznej implementacji jest jednak uwarunkowana zdolnością adsorbentu do przewodzenia prądu elektrycznego. Warunek ten spełniają adsorbenty węglowe, w tym granulowane węgle aktywne. Pomimo iż obecnie te ostatnie są w powszechnym zastosowaniu, zagadnienie ich regeneracji w systemach ETSA, tj. systemach do realizacji elektrotermicznej adsorpcji zmienno-temperaturowej (z ang. *electrothermal temperature swing adsorption*), jest poruszane w nielicznych pracach naukowych.

W odpowiedzi na powyższe, Doktorant jako główny cel pracy postawił ocenę możliwości i warunków wykorzystania metody rezystancyjnej bezpośredniej do regeneracji granulowanych węgli aktywnych wykorzystywanych do usuwania LZO z powietrza. Aby zrealizować założony cel pracy, Pan mgr inż. Krzysztof Kowalski przeprowadził badania eksperymentalne, które obejmowały badania wstępne oraz właściwe badania kolumnowe regeneracji złoża sorbentu metodą rezystancyjną bezpośrednią. W zasadniczych badaniach kolumnowych Doktorant skoncentrował się na ocenie wpływu parametrów operacyjnych procesu regeneracji oraz początkowej wartości stężenia adsorbatu w ciele stałym i struktury nasycenia złoża na szybkość desorpcji i efektowność energetyczną procesu. Badania te zostały zrealizowane dla trzech układów – dobranych w oparciu o wyniki badań wstępnych – a mianowicie: węgiel aktywny Supersorbon K40 nasycony parami izopropanolu (układ oznaczony w rozprawie jako SK40-IPA), węgiel SK40 nasycony parami 2-butanolu (SK40-2BUT) oraz węgiel BPL 4×6 nasycony parami 2-butanolu (BPL-2BUT). Poza analizą uzyskanych wyników prac empirycznych Doktorant w rozprawie zaproponował równanie aproksymacyjne zależności oporności właściwej węgla aktywnego od temperatury i stężenia adsorbatu w fazie stałej. Model aproksymacyjny wykorzystał następnie do prognozy zużycia energii elektrycznej w etapie desorpcji.

Układ rozprawy składającej się z 130 stron ma charakter klasyczny i w mojej opinii jest dobrze zaplanowany. Jej zasadnicza część składa się kolejno z wprowadzenia i przeglądu piśmiennictwa, części doświadczalnej, części obliczeniowej oraz podsumowania uzyskanych wyników i płynących z nich wniosków. Uzupełnienie opracowania stanowi streszczenie, spis bibliografii, załączniki oraz spisy rysunków, tabel i symboli. Rozprawę zamyka opis osiągnieć naukowych Doktoranta.

W rozdziałach poświęconych przeglądowi piśmiennictwa oraz omówieniu aktualnego stanu wiedzy w obszarze ściśle związanym z tematyką rozprawy, Doktorant przedstawił klasyfikację termicznych metod regeneracji adsorbentów oraz omówił wady i ograniczenia klasycznych technik termicznych. Następne szczegółowo scharakteryzowany został proces ETSA. Omówione zostały m.in. jego zalety oraz wymogi, które muszą być spełnione – przede wszystkim w zakresie właściwości fizykochemicznych adsorbentu – do jego skutecznej realizacji. W części tej Doktorant przedstawił również przegląd prac dotyczących adsorpcyjnego usuwania ditlenku węgla oraz LZO z mieszanin gazowych. Scharakteryzował

też czynniki determinujące efektywność regeneracji elektrotermicznej i zdefiniował szereg wielkości powiązanych z właściwościami elektrycznymi i termofizycznymi adsorbentów. Część teoretyczną rozprawy zamyka zestawienie modeli równowagi adsorpcji oraz uproszczony model matematyczny procesu ETSA.

Przeprowadzone studia literaturowe stanowiły podstawę do sformułowania celu pracy koncentrującego się na ocenie możliwości wykorzystania granulowanych węgli aktywnych w procesie ETSA. Cel ten, wraz z głównymi tezami rozprawy został wyraźnie sformułowany w rozdziale 4, w którym dodatkowo Doktorat omówił zakres zrealizowanych prac badawczych oraz przeprowadzonej analizy.

W części doświadczalnej rozprawy omówione zostały kolejno zastosowana aparatura i metodyka badawcza, badania wstępne, których celem była selekcja odpowiedniego adsorbentu do badań zasadniczych oraz zasadnicze badania kolumnowe. W ramach badań zasadniczych Doktorant przenalizował wpływ szeregu czynników – m.in. rodzaju adsorbentu i początkowej wartości stężenia adsorbatu w regenerowanym złożu czy wielkości i kierunku przepływu gazu inertnego – na przebieg procesu ETSA. Uzupełnienie badań o charakterze empirycznym stanowią prognozy zużycia energii elektrycznej w trakcie etapu regeneracji złoża wyznaczone w oparciu o model matematyczny wewnętrznego źródła ciepła oraz szacunek struktury zużycia tej energii.

O ile zakres przeprowadzonych przez Doktoranta badań eksperymentalnych, a w efekcie zaprezentowanych w rozprawie wyników, jest bardzo wyczerpujący, część obliczeniowa budzi pewien niedosyt, który wynika z dwóch aspektów. Po pierwsze, jedną z tez postawionych przez Doktoranta było opracowanie i walidacja modelu matematycznego wewnętrznego źródła ciepła. Mimo ogromu przeprowadzonych badań, przedstawione w rozprawie wyniki dotyczące tej walidacji są dosyć ograniczone. Drugi aspekt jest ściśle związany z głównym wnioskiem płynącym z rozprawy doktorskiej, tj. zastosowaniem metody rezystancyjnej bezpośredniej do efektywnej i szybkiej regeneracji złoża granulowanego węgla aktywnego. Wartościowym uzupełnieniem części obliczeniowej, która pozwoliłaby mocniej zaakcentować zalety tej techniki, byłoby oszacowanie zużycia energii i jej struktury dla klasycznego procesu adsorpcji zmienno-temperaturowej (z ang. *temperature swing adsorption*, TSA) lub odniesienie się w tym zakresie do odpowiednich danych literaturowych.

Pomimo powyższych ogólnych uwag natury merytorycznej, stwierdzam, że sformułowany cel rozprawy został w pełni osiągnięty przez Doktoranta. Głównym osiągnięciem Pana mgr inż. Krzysztofa Kowalskiego będącym bezpośrednim efektem zrealizowanego planu badawczego jest określenie kluczowych czynników decydujących o szybkości i sprawności desorpcji oraz efektywności energetycznej regeneracji granulowanych węgli aktywnych nasyconych LZO metodą rezystancji bezpośredniej. Dodatkowymi elementami nowości jest określenie wpływu struktury nasycenia złoża na ilość ciepła wydzielanego podczas przepływu prądu elektrycznego przez złoże na etapie regeneracji oraz zaproponowanie modelu aproksymacyjnego oporności właściwej złoża uzależnionego zarówno od temperatury jak i stężenia adsorbatu w fazie stałej.

Warty podkreślenia jest fakt, że przedstawione w recenzowanej rozprawie wyniki prac eksperymentalnych i obliczeniowych mają nie tylko charakter poznawczy, ale również utylitarny. Biorąc pod uwagę coraz bardziej rygorystyczne normy środowiskowe, relatywnie niskie koszty produkcji granulowanych adsorbentów węglowych, jak również potwierdzony przez Pana mgra inż. Krzysztofa Kowalskiego potencjał zastosowania tych materiałów w procesie ETSA, uzyskane wyniki mogą przyczynić się do ulepszenia istniejących lub rozwój nowych technologii oczyszczania powietrza i innych mieszanin gazowych z LZO. Można zatem stwierdzić, że rozprawa stanowi rozwiązanie bardzo aktualnego problemu wpisującego się w ramy współczesnej inżynierii chemicznej. Uważam również, że przedstawiony w rozprawie materiał świadczy o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Doktoranta. Ich dodatkowym potwierdzeniem jest dorobek naukowy Pana mgra inż. Krzysztofa Kowalskiego, na który składają się 4 artykuły naukowe opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie JCR, 6 rozdziałów w monografiach naukowych oraz 6 wystąpień konferencyjnych.

**Uwagi merytoryczne i dyskusyjne**

Przedstawiona do recenzji praca ma w mojej opinii wysoki poziom merytoryczny, jednak podczas jej lektury nasunęła mi się seria pytań i zastrzeżeń natury merytorycznej i dyskusyjnej. Poniżej przytaczam moje główne uwagi krytyczne i pytania do dyskusji podczas publicznej obrony rozprawy:

1. Zamieszczone na str. 47 równ. (2.6) definiujące całkowitą energię, *E*, dostarczoną do złoża podczas regeneracji jest niekompletne. *E* jest całką mocy chwilowej, zatem po prawej stronie równania powinna się znaleźć wielkość mająca wymiar czasu. Proszę o doprecyzowanie równania i podanie częstotliwości akwizycji danych, użytych do wyznaczenia zależności $E(t)$ (np. rys. 6.1, str. 60).
2. W podrozdziale 3.2 na str. 50 Doktorant zamieścił równania bilansowe dla procesu ETSA. Zarówno w podrozdziale 3.2 jak i w spisie symboli brak jest wyjaśnienia większości z zastosowanych tu oznaczeń. Jaka jest różnica pomiędzy wielkością $\partial a/\partial t$ oraz $\partial q/\partial t$? Ponadto, w rozprawie nie zostały zamieszczone wyniki obliczeń uzyskane w oparciu o przedstawiony model, a zatem nasuwa się pytanie jaki był powód zamieszczenia równań (3.9)-(3.11)?
3. Zarówno adsorpcja jak i desorpcja mają charakter nieustalony, proszę zatem o wyjaśnienie ostatniego punktu zakresu prac badawczych (str. 53), tj. „opracowanie bilansu ciepła dla stanu ustalonego".
4. W jaki sposób w oparciu o cztery punkty pomiarowe była wyznaczana średnia wartość temperatury złoża przedstawiona m.in. na rys. 6.2 na str. 60?
5. Definicja wskaźnika efektywności energetycznej procesu (str. 77) jest nieprecyzyjna. Proszę o wyjaśnienie stwierdzenia „ilość energii niezbędnej do zdesorbowania 1 mola rozpuszczalnika w danym momencie" oraz zdefiniowanie wielkości $n_i$. Wartościom $\eta_{El,80\%}$ odpowiadają bardzo zróżnicowane wartości czasu trwania procesu regeneracji (rys. 7.10-7.12), zatem tabela 7.2

i interpretacja wyników powinna być rozszerzona o czas odpowiadający sprawności desorpcji równej 80%. Czas ten maleje wraz ze wzrostem $q_0$ (rys. 7.10-7.12), co w mojej opinii jest warte podkreślenia.

6. Jedną z tez rozprawy (str. 52) jest „poprawne przewidywanie wydajności wewnętrznego źródła ciepła (…)" poprzez „(…) wyznaczenie zależności rezystancji jako funkcji temperatury i stężenia adsorbatu w fazie stałej". Na jakiej podstawie został wybrany sześcioparametrowy model zaproponowany na str. 96? Na rys. 8.4 na str. 101 zamieszczono wyłącznie wyniki obliczeń uzyskane dla różnych napięć, skąd zatem wniosek, iż „o jakości dopasowania (…) do danych doświadczalnych (…) decyduje w największym stopniu dokładność dopasowania równania (…) $\rho = f(q,T)$"?
7. W podrozdziale 7.1.4 przedstawiono wyniki badania wpływu kierunku przepływu strumienia azotu na efektywność regeneracji w pełni nasyconego złoża. Czy były prowadzone analogiczne badania dla innych struktur nasycenia złoża uzyskanych dla niższych wartości $C/C_0$?
8. Na str. 101 zamieszczono dwa różne równania oznaczone numerem (9.1). Brak jest wyjaśnienia symboli użytych w pierwszym; czy drugie równanie dotyczy bilansu ogólnego czy tylko energii zakumulowanej? Zapis równ. (9.2) również budzi pewne wątpliwości – w równaniu i w opisie zastosowano odmienne symbole, a część z nich nie jest objaśniona. Proszę o wyjaśnienie powyższych nieścisłości oraz podanie wartości parametrów (w tym $V_g$) użytych w obliczeniach.

**Pozostałe uwagi**

W drugiej grupie uwag pozwolę sobie przytoczyć wybrane niedociągnięcia i uchybienia natury redakcyjnej, których Doktorant nie ustrzegł podczas przygotowywania rozprawy:

- Błędy literowe, fleksyjne, leksykalne i typograficzne, m.in.: str. 13 „w instalacji adsorpcyjnych"; str. 25 „150C"; str. 26 „uzyskano dla cykl składającego się"; str. 34 „400 C"; str. 37 „pogorzenia efektywności"; str. 45 „którą tworzy co wiele"; str. 54 „utrzymywały złożę w stałej pozycji"; str. 66 „jednego kiligrama węgla"; str. 96 „następujące równie aproksymacyjne".
- Błędne odwołania do tabel i rysunków, m.in.: na str. 56 w opisie etapu adsorpcji powinno być odwołanie do rys. 5.2a; na str. 57 dwa razy odniesiono się do zaworu kulowego (11); na str. 58 powinno być odwołanie do tabeli 5.1; na str. 81 w komentarzu dotyczącym układu SK40-IPA powinno być odwołanie do rys. 7.13a; na str. 96 odniesiono się do tabeli 4.2 – powinno być „W tabeli 8.1";
- Brak źródła informacji przedstawionych na rys. 1.1 i rys. 1.2. Na str. 51 brak źródła dla stwierdzenia „Największe znaczenie przemysłowe mają adsorbenty węglowe (…), które stanowią około 49% (…)".
- Na str. 18 podano niekompletne stwierdzenie: „niska efektywność w przypadku usuwania związków ulegających polimeryzacji (…)", to samo dotyczy stwierdzenia na str. 21: „ich strukturę tworzą".
- Nieścisłości w opisie modeli równowagi adsorpcji (podrozdział 3.1). Na str. 47 w wyjaśnieniu symboli użytych w równ. (3.2) i (3.3) dwa razy pojawia się symbol $q_{1S}$. Wielkość $A$ zdefiniowana równ. (3.7)

została błędnie nazwana „maksymalną pojemnością adsorpcyjną”. Na str. 49 Doktorant wprowadza symbol $R$ dla stałej gazowej, mimo że wcześniej stosował $R_g$. Pewne nieścisłości w zakresie stosowanych w równaniach izoterm adsorpcji parametrów można zaobserwować również w tabeli 6.3 na str. 63.

- Na str. 60 w opisie rys. 6.2 nie doprecyzowano, że problem ogrzania złoża do 120 $^{o}$C dotyczył RB3.
- Rys. 6.3 (str. 61) sugeruje, że rezystancja złoża AP3 przed rozpoczęciem ogrzewania była wyższa niż jej wartość podana w tekście, tj. 5,9 Ω.
- Przedstawione na rys. 6.7 (str. 67) wartości $Q_{ST}$ wskazują, że ciepło to jest wyrażone w kJ/mol a nie J/mol, natomiast na rys. 7.3 (str. 72) energia powinna być wyrażona w kJ.
- Na rys. 7.2 prawdopodobnie zamienione zostały etykiety krzywych w legendzie – zgodnie z równ. (2.5) wartość mocy grzejnej jest odwrotnie proporcjonalna do rezystancji, a zatem niższym wartościom rezystancji powinny odpowiadać wyższe wartości mocy grzejnej. Na zamianę etykiet wskazuje również stwierdzenie „Wzrost ten dla układu SK40-IPA wynosi około 0,5 Ω (…)”.
- Położenie i kształt czerwonej krzywej na rys. 7.8a na str. 75 sugeruje, że odnosi się ona do niższej niż wskazanej w legendzie wartości $q_0$.
- Interpretacja rys. 7.21 i 7.22 jest nieprecyzyjna. Stwierdzono, że „Podczas stosowania izolacji (…) temperatura złoża jest bardziej jednorodna”, jednak z rys. 7.21 wynika, że dla układu SK40-IPA różnice pomiędzy temperaturą kolejnych warstw w układzie z izolacją się zwiększają.
- Na rys. 7.28 przedstawiono zmiany temperatury uzyskane najprawdopodobniej dla $C/C_0$ = 95% oznaczono etykietą 100%. Wartości $C/C_0$ na rys. 7.25, 7.26, 7.27, 7.28 i w tabeli 7.6 są niespójne.
- Na str. 99 bezwymiarową zmienną $Z$ nazwano „bezwymiarowym parametrem”; ponadto w równ. (8.11) powinien być symbol $H$ zamiast $L$.
- Na str. 102 zamieszczone zostało odwołanie do rys. 7.6 przedstawiającego zdjęcia termowizyjne elektrod, jednak rys. 7.6 przedstawia zmiany temperatury w złożu.

Wypunktowane powyżej drobne uwagi natury redakcyjnej wskazane zostały z obowiązku recenzenta i proszę, żeby Doktorant nie ustosunkowywał się do nich w trakcie publicznej obrony rozprawy. Uchybienia te i nieścisłości nie wpływają na wartość merytoryczną rozprawy doktorskiej.

**Wniosek końcowy**

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra inż. Krzysztofa Kowalskiego pt. *„Analiza teoretyczno-doświadczalna procesu regeneracji węgli aktywnych metodą ogrzewania rezystancyjnego w cyklicznych układach adsorpcyjnych*” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Przedstawiony w niej materiał potwierdza, że Doktorant posiada wszechstronne umiejętności badawcze oraz szeroką wiedzę w obszarze dyscypliny *Inżynieria Chemiczna*.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa Pana mgra inż. Krzysztofa Kowalskiego spełnia wymogi zwyczajowe i wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 12 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882) i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna Bor

**Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej**
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
tel. +48 12 628 2039, c-3@chemia.pk.edu.pl