



Poznań, 22.08.2018

Dr hab. Michał Zieliński

Zakład Technologii Chemicznej

E-mail: mardok@amu.edu.pl

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

“Preparatyka i charakterystyka adsorbentów ditlenku węgla”

przedstawionej przez

Panią mgr Andżelikę Gęsikiewicz-Puchalską

Praca doktorska mgr Andżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej *Preparatyka i charakterystyka adsorbentów ditlenku węgla* została wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem dr hab. inż. Rafała J. Wróbla. Nawiązuje ona do doświadczeń badawczych Promotora i dotyczy bardzo aktualnego i ważnego problemu poznawczego o potencjalnie ogromnym znaczeniu praktycznym.

Ostatnie dwa wieki odgrywają niezwykle rolę w całej historii ludzkości. Rewolucja technologiczna i cywilizacyjna zapoczątkowana w końcu XVIII wieku zmieniła całkowicie oblicze świata. Metody produkcji, transportu, rolnictwa, budownictwa przekształcały się i udoskonalały w niespotykanym dotąd tempie i w rewolucyjny sposób poprawiały warunki życia ludzi. Globalna populacja z wielokrotnością się ośmiokrotnie w ciągu dwustu lat i osiąga poziom 8 miliardów. Oszałamiające tempo rozwoju technologii i cywilizacji nie maleje i każda dekada przynosi nowe niezwykle osiągnięcia.

Wielki udział w skoku cywilizacyjnym miała chemia i technologia chemiczna, która stała się jednym z najbardziej masowych i strategicznych dziedzin przemysłu dostarczającym zupełnie nowych materiałów lub skuteczniejszego uzyskiwania tradycyjnych (np. nawozy, tworzywa sztuczne, barwniki, paliwa, leki). Przejście z rzemieślniczych metod produkcji do wielkoprzemysłowych zwiększyło jednak wielkość niekorzystnych efektów ubocznych, a w ostatnich dekadach wskutek globalizacji zagrożenia przemysłowe przekroczyły skalę lokalną i stały się problemami międzynarodowymi.

Jednym z najbardziej wyraźnych atrybutów nowoczesnej cywilizacji jest kolosalny wzrost zużycia energii wynikający zarówno z gwałtownie rosnącego zaludnienia, jak i ciągle zwiększającego zapotrzebowania przemysłu i transportu. Zdecydowana większość form stosowanej energii bazuje na spalaniu paliw kopalnych, którego głównym produktem jest tlenek węgla(IV). Może to wywołać zauważalny wzrost jego stężenia w atmosferze. Początkowo, jak podkreśliła Doktorantka, uczeni uważali, że efekt ten może być korzystny w świetle potencjalnego powrotu epoki lodowcowej, która opuściła północną Europę zaledwie 10 000 lat temu. Wyniki dalszych, bardziej systematycznych i dokładniejszych pomiarów nie budzą wątpliwości, że wzrost stężenia CO₂ jest realnym faktem. Spośród prawdopodobnych skutków tego zjawiska najbardziej groźnym wydaje się zwiększenie efektu cieplarnianego i w rezultacie podwyższenie temperatury na powierzchni ziemi. Może to doprowadzić do katastrofalnych efektów łącznie z zatopieniem znaczących obszarów Ziemi. Prognozy te wzbudzają ambiwalentne reakcje. Część naukowców i decydentów odnosi się sceptycznie do tych kasandrycznych prognoz i zwraca uwagę, że planeta nasza ulegała wielkim i dramatycznym przemianom na długo przed pojawieniem się pierwszego człowieka, a skład atmosfery zmieniał się w szerokim zakresie. W okresach historycznych rejestrowano również zmiany klimatu, mimo że wpływ człowieka na ekosystem był jeszcze wówczas znikomy. CO₂ jest nie tylko podstawowym gazem cieplarnianym zapewniającym przyjazną i stabilną temperaturę na naszej planecie, ale również głównym surowcem do fotosyntezy gwarantującej istnienie życia. Z drugiej strony, szeroko badane i propagowane są działania mające na celu przeciwdziałanie efektowi cieplarnianemu, wywołanemu wzrostem emisji tlenu węgla(IV).

Niezależnie od pochodzenia rejestrowanego efektu zwiększenia stężenia CO₂ badanie go i przeciwdziałanie potencjalnym skutkom jest bardzo celowe i uzasadnione. Podobnie jak przeciwdziałanie gwałtownym zjawiskom przyrodniczym (trzęsienia ziemi, burze, susze, powodzie itp.), na które nie mamy wpływu, ale nauczyliśmy się dość skutecznie łagodzić ich skutki. Biorąc powyższe pod uwagę, uważam że podjęcie tego tematu jest całkowicie uzasadnione i ważne.

Przedłożona do recenzji praca doktorska jest opracowaniem liczącym 122 strony, zawierającym 46 rysunki oraz 24 tabele. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w układzie klasycznym i podzielona na rozdziały - wstęp do pracy (3 strony), przegląd literaturowy (25 stron), cel pracy (strona), zakres i metodyka badań (12 stron), wyniki badań i ich omówienie (50 stron) oraz podsumowanie pracy i wnioski (8 stron). Całość pracy poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, a zakończona dorobkiem naukowym i literaturą liczącą 119 pozycji.

W **przeglądzie literaturowym** Autorka w zwięzły sposób przedstawiła stan wiedzy na temat wpływu tlenu węgla(IV) na ocieplenie klimatu i efekt cieplarniany, technologii wychwytywania i separacji CO₂, a także wykorzystania dwóch rodzajów adsorbentów – węgla aktywnych i zeolitów. Szczególnie interesujące są te dwa ostatnie zagadnienia dotyczące sorbentów i ich modyfikacji

z uwagi na to, że prezentowana praca poświęcona jest głównie temu zagadnieniu. W części tej zabrakło mi obiektywnego porównania i odniesienia się do CO₂ powstającego i występującego naturalnie w środowisku. Autorka skupiła się przede wszystkim na tlenku węgla(IV) wytwarzanym w wyniku działalności człowieka.

Reasumując, część literaturowa została przedstawiona w sposób bardzo przejrzysty, czytelny i interesujący. To opracowanie stanowi logiczną całość, a Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury i umiejętnością jej krytycznej analizy.

Kolejną część stanowi **cel pracy** sformułowany klarownie i przekonująco. Autorka uzasadnia celowość podjętej tematyki, opisuje kolejne etapy założonych badań, rodzaj sorbentów stosowanych do adsorpcji tlenku węgla(IV) oraz metody charakterystyki i selekcji testowanych materiałów. Doktorantka podjęła próby (w znacznym stopniu udane) zwiększenia zdolności sorpcyjnych względem CO₂ komercyjnych adsorbentów węglowych i zeolitowych, i powiązania tych zdolności z charakterystyką fizykochemiczną otrzymanych materiałów. Istotnym elementem nowości jest przeprowadzenie w jednym laboratorium i w jednej pracy porównania trzech węgla aktywnych, otrzymanych z różnych prekursorów i wykorzystania ich jako sorbenty CO₂ oraz zastosowanie modyfikowanych zeolitów i określenie wpływu modyfikacji na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne zeolitów typu 13X, jako że praktycznie niemożliwe jest porównanie tego typu wyników uzyskanych w różnych laboratoriach dla różnych sorbentów.

Szczegółowe zadania badawcze, opisane w części „**Zakres i metodyka badań**”, Doktorantka rozpoczęła od wymienienia stosowanych w swoich badaniach odczynników, następnie omówiła przebieg i wykonanie modyfikacji komercyjnych węgla aktywnych i zeolitów 13X, oraz syntezy samego zeolitu 13X prowadzącej do otrzymania wyjściowych adsorbentów. Na koniec tej części przedstawiła metody badawcze jakie stosowała w swojej pracy, a które miały pomóc jej w osiągnięciu założonych celów badawczych.

Centralną część rozprawy stanowi rozdział 5 przedstawiający **wyniki badań** własnych i ich dyskusję, obejmujący czytelną charakterystykę otrzymanych adsorbentów i testy adsorpcji CO₂. Część tę można podzielić na dwa zasadnicze rozdziały. Pierwszy z nich przedstawia sposób zwiększania zdolności sorpcyjnych komercyjnych węgla aktywnych, otrzymanych z trzech różnych prekursorów – węgla kamiennego, torfu i łupin orzecha kokosowego, poprzez usuwanie zawartych w nich substancji mineralnych na drodze modyfikacji kwasami nieorganicznymi – kwasem azotowym(V) i chlorowodorowym. Część ta zawiera szczegółową charakterystykę modyfikowanych materiałów węglowych uwzględniającą badania zawartości zanieczyszczeń nieorganicznych, efektów związanych z ich usunięciem, efektów związanych z utlenianiem powierzchni węgla aktywnych i wpływie wymienionych czynników na ich zdolności adsorpcyjne tlenku węgla(IV). Druga część omówienia wyników dotyczy modyfikacji komercyjnego zeolitu 13X na drodze wymiany jonowej kationami litu, potasu, magnezu i wapnia oraz optymalizacji parametrów jego

otrzymywania. W części tej zaprezentowano modyfikację techniki mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) z użyciem wzorca wewnętrznego - krzemu jako skutecznego narzędzia pozwalającego określić stopień wymiany jonowej zeolitu. Wyniki otrzymane przy użyciu tej metody porównano z wynikami otrzymanymi z powszechnie wykorzystywaną metodą ICP.

Ostatni etap badań obejmował optymalizację parametrów syntezy zeolitu 13X. Doktorantka określiła wpływ temperatury i czasu krystalizacji na formę końcowego zeolitu, jak i właściwości sorpcyjne względem CO₂.

Doktorantka przedstawiła wyniki charakterystyki fizykochemicznej adsorbentów węglowych i zeolitowych. W tym celu wykorzystwała szereg technik analitycznych - analizę rentgenowską XRD, analizę powierzchni właściwej metodą BET, mikroskopię elektronową SEM i spektroskopię XPS.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej zaliczam:

- Podjęcie ważnego i aktualnego problemu badawczego o wielkim, potencjalnym znaczeniu praktycznym jak również wszechstronną analizę aktualnego stanu wiedzy na podstawie literatury o roli gazów cieplarnianych w przyrodzie, w szczególności tlenku węgla(IV), i sposobach jego usuwania poprzez adsorpcję z wykorzystaniem węgla aktywnych i zeolitów;
- Przeprowadzenie w jednym laboratorium porównania modyfikowanych trzech węgla aktywnych, otrzymanych z węgla kamiennego, torfu i łupin orzecha kokosowego i wykorzystanie ich jako sorbenty CO₂ oraz zastosowanie modyfikowanych różnymi kationami zeolitów jak również określenie wpływu modyfikacji na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne zeolitów typu 13X;
- Wykorzystanie techniki EDS z zastosowaniem wzorca wewnętrznego w postaci sygnału krzemu pochodzącego od zeolitu jako skutecznego narzędzia do określenia stopnia wymiany jonowej zeolitów, porównywalnego z metodą ICP;
- Przeprowadzenie testów selektywnej adsorpcji tlenku węgla(IV) prowadzonych w warunkach konkurencyjnej adsorpcji z mieszaniny gazów zawierającej 15% obj. CO₂ oraz 85% obj. N₂ przy zastosowaniu węgla aktywnych i zeolitów jako adsorbentów. Wyznaczona w ten sposób selektywność odzwierciedla rzeczywistą zdolność separacyjną adsorbentów;
- Określenie wpływu mikroporowatości (mikroporów i submikroporów) na właściwości sorpcyjne CO₂ zarówno w przypadku węgla aktywnych jak i modyfikowanych zeolitów.

Praca napisana jest w sposób bardzo zrozumiały i czyta się ją przyjemnie. Na podkreślenie zasługuje bardzo staranna redakcja pracy, przejrzysta prezentacja wyników oraz zwięzłe i logiczne omówienie uzyskanych rezultatów. Wyliczone powyżej zalety pozwalają określić rozprawę mgr Andżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej jako bardzo dobre i wartościowe studium właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych przebadanych węgla aktywnych i zeolitów. Wady rozprawy i sformułowania dyskusyjne są nieliczne, jednak pojawiają się pewne wątpliwości, pytania czy fragmenty polemiczne:

1. Nie jest jasne, czy w potencjalnym zastosowaniu praktycznym wybranych adsorbentów mają one służyć jedynie do separacji CO₂ z mieszaniny gazów i po desorpcji w przygotowanych zbiornikach (np. w wyeksploatowanych szybach) mogą ponownie być użyte do adsorpcji, czy też mają być magazynowane razem z adsorbentem. Ten drugi wariant wymaga analizy kosztów i być może naturalne zeolity, jako znacznie tańsze mogłyby być bardziej użyteczne.
2. Generalna uwaga dotyczy klasyfikacji IUPAC dotyczącej izoterm adsorpcji-desorpcji azotu stosowanej w pracy. Autorka odnosi się do publikacji i wytycznych z 1972 roku. W 2015 roku w raporcie technicznym IUPAC (Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquérol J., Sing K.S.W. (2015): Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87, 1051-1069.), podano aktualne klasyfikacje izoterm adsorpcji-desorpcji. I tak izotermę typu I podzielono na typ I(a) i typ I(b), gdzie izoterma typu I(a) charakteryzuje materiały mikroporowate mające głównie mikropory (o szerokości $< \sim 1$ nm) natomiast izotermy typu I(b) cechują materiały o rozkładzie wielkości porów w szerszym zakresie, w tym szersze mikropory i wąskie mezopory ($< \sim 2,5$ nm). Kształt izotermy IV uwzględnia obecność pętli histerezy i jest to typ IV(a), natomiast w przypadku jej braku obowiązuje typ IV(b).
3. W pracy Autorka przedstawia szereg izoterm adsorpcji CO₂ zarówno w temperaturze 0°C jak i 25°C. Zabrakło mi jednak przedstawienia na którymkolwiek z wykresów, czy to dla węgla aktywnych czy zeolitów, krzywej desorpcji tlenku węgla(IV). Czy we wszystkich przypadkach krzywa desorpcji pokrywała się dokładnie z krzywą adsorpcji? Czy nie dochodziło do sytuacji, gdzie krzywe się nie pokrywały, a tym samym występowały silniejsze oddziaływania CO₂ z adsorbentem, a co za tym idzie tworzyła się pętla histerezy?
4. Na stronie 67 i rysunku 22 Autorka opisuje selektywną adsorpcję CO₂ na węglach aktywnych. Ciekawi mnie dlaczego problem ten rozpatrywany był dla węgla wyjściowych, a nie po modyfikacji HNO₃, gdzie węgle te odznaczały się najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi CO₂ zarówno w 0°C jak i 25°C.
5. Na rysunkach 22 i 37 Doktorantka przedstawia sygnały desorpcyjne rozdziału mieszaniny CO₂/N₂ odpowiednio dla węgla i zeolitów. Sygnały te uzyskano w czasie pojedynczego cyklu pomiarowego. Którego z cykli dotyczyły te sygnały? W części eksperymentalnej Autorka podaje, że przeprowadziła 7 cykli pomiarowych – czy dla wszystkich cykli sygnały te były identyczne? Interesuje mnie również czas trwania pojedynczego cyklu adsorpcji CO₂. Czy był on identyczny jak dla testów wieloetapowych tj. 40 minut i obejmował adsorpcję, płukanie helem i desorpcję?
6. W pracy Doktorantka prowadziła wymianę jonową sodowej formy komercyjnego zeolitu X kationami: Li⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺. Dlaczego wybrała właśnie te kationy? Spośród otrzymanych końcowych sorbentów najlepszym był LiNaX. Jednak czy przy kilkukrotnie wyższej cenie prekursora litowego w porównaniu z pozostałymi prekursorami kationów proces adsorpcji CO₂ na tym materiale jest ekonomicznie uzasadniony? Ciekawym byłoby przeliczenie ilości zaadsorbowanego CO₂ w stosunku do kosztów zastosowanego sorbenta.

7. W części teoretycznej Doktorantka pisze „Aktywność adsorpcyjna materiałów zeolitowych względem ditlenku węgla determinowana jest przez wiele czynników. Jednym z nich są właściwości kwasowo-zasadowe.” Czy w przypadku układów zeolitowych – litowego, potasowego, wapniowego czy magnezowego została określona zasadowość końcowych sorbentów i jej wpływ na sorpcję CO₂? Zdaję sobie sprawę z zastosowania kationów alkalicznych, jednak wymiana jonowa nie była identyczna dla wszystkich układów, co niewątpliwie wpłynęło na zasadowość materiałów. Myślę, że pomiary wykonane w tych samych warunkach laboratoryjnych są cenniejsze aniżeli posiłkowanie się danymi literaturowymi.
8. Na stronie 69 Autorka pisze od normalizacji widm EDS. Na czym ona polegała - rysunek 23?
9. Na sorpcję CO₂ wpływ ma powierzchnia właściwa, objętość i rozmiar porów ale również morfologia krystalitów. W przypadku węgla aktywnych, w celu uzyskania pełnej charakterystyki stosowanych adsorbentów, Autorka przedstawiła zdjęcia SEM, w przypadku zeolitów tego elementu mi zabrakło. Sądzę, że zdjęcia takie szczególnie przydałyby się dla układów 13X preparowanych przez Doktorantkę, a obrazowałyby wpływ czasu i temperatury krystalizacji. Na rysunkach 38 i 39 przedstawione zostały jedynie dyfraktogramy XRD zeolitów. Uzupełnieniem tego z pewnością byłyby zdjęcia SEM porównujące dodatkowo komercyjne układy z preparowanymi zeolitami.
10. Mam jeszcze pytanie odnośnie preparatyki układów 13X. Czy oprócz wpływu parametrów takich jak czas i temperatura krystalizacji Doktorantka pokusiła się o sprawdzenie wpływu stosunku Si/Al? Autorka nie podaje jaki stosunek Si/Al był w materiale komercyjnym, a jaki w zeolicie spreparowanym? Nie jest jasne, co decydowało o lepszych właściwościach sorpcyjnych syntezowanych zeolitów w porównaniu z komercyjnymi (skład chemiczny Si/Al, wielkość krystalitów, etc.?)

Autorka nie ustrzegła się drobniejszych błędów:

1. Akronim, który pojawia się w tekście po raz pierwszy, powinien zostać wyjaśniony (dotyczy to również angielskich akronimów oznaczających metody badawcze). Przykładowo w „Streszczeniu” pojawiają się akronimy technik EDS, czy ICP, podczas gdy ich wyjaśnienie w języku polskim, bez podania pełnego brzmienia w języku angielskim, dopiero na stronie 37 przy okazji wymieniania metod badawczych stosowanych w pracy.
2. W części eksperymentalnej dotyczącej testów selektywnej adsorpcji CO₂ Autorka podaje skład gazów 15%obj. CO₂ oraz 85% obj. N₂. W innych częściach pracy (np. „Wstępie” czy stronie 67) podaje skład w formie 15 cm³/min CO₂ oraz 85 cm³/min N₂. Uważam, że jednostka cm³/min jest błędnie stosowana. Prawidłową formą będzie % objętościowy.
3. Na stronie 68, 3 linia od góry, Autorka odwołuje się do opisu szczegółowej problematyki pomiaru opisanej w pracy [112]. Jednak do dnia przygotowania recenzji praca ta nie jest opublikowana, stąd ciężko jest odnieść się do tej publikacji.
4. Na stronach 48, 64 (Tabela 9) podaje sformułowanie „niepewność pomiarowa”, podczas gdy na stronie 65 (Tabela 11) używa „Niedokładność pomiarowa”, a w tabelach 3, 12 i 21 „odchylenie standardowe”.

Chciałbym zaznaczyć, że powyższe uwagi w żadnym stopniu nie zmieniają mojej bardzo pozytywnej oceny pracy Pani Andżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej. Aktualna tematyka, wszechstronna wiedza o problemach stwarzanych przez tlenek węgla(IV) i metodach jego usuwania, dobór metod eksperymentalnych do badania potencjalnych adsorbentów, zastosowanie skutecznej selekcji testowanych materiałów i wreszcie rzeczowa i kompetentna dyskusja otrzymanych wyników świadczą bardzo dobrze o poziomie naukowym Doktorantki. Otrzymane rezultaty opracowała w sposób bardzo staranny, logiczny i przejrzysty.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że rezultaty zawarte w pracy prezentowane były na konferencjach krajowych i międzynarodowych (15 prezentacji) jak również w pięciu publikacjach (w tym jedna wysłana do druku) o cyrkulacji międzynarodowej i jednym zgłoszeniu patentowym. Taki dorobek publikacyjny świadczy o wysokiej pracowitości i zaangażowaniu autorki w pracę badawczą. Wartością dodaną jest również fakt, że praca doktorska realizowana była w ramach międzynarodowego projektu badawczego pt. „Wychwytywanie CO₂ ze spalin przy użyciu nowych sorbentów stałych oraz ich zastosowanie w reaktorze z ruchomym złożem” finansowanym przez NCBiR Pol Nor/237761/98/2014 (www.solsorb.zut.edu.pl).

Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Andżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz.U. z 2014 r., nr 15 poz 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w pełni spełnia wymogi określone przez wyżej wymienione przepisy prawa. Stosownie do powyższego, wnioskuję zatem o dopuszczenie Pani mgr Andżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, z uwagi na wysoką zawartość merytoryczną recenzowanej pracy i duże znaczenie otrzymanych wyników wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji (z uwzględnieniem zasad wyróżnień prac doktorskich bronionych na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie).

