

Kraków, dnia 24 sierpnia 2022 r.

dr hab. inż. Mirosław Kwiatkowski, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw
al. A. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego pt.:
Synteza i charakterystyka sorbentów stosowanych w redukcji emisji antropogenicznego CO₂

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego powstała na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Rafała J. Wróbla, prof. ZUT, pełniącego w przewodzie doktorskim obowiązki Promotora oraz Pani dr hab. inż. Joanny Srenscek-Nazzal, prof. ZUT pełniącej funkcję Promotora pomocniczego.

Jednym z największych problemów współczesnej cywilizacji jest propagacja globalnego ocieplenia związanego z nadmierną emisją gazów cieplarnianych w tym ditlenku węgla, powstającego głównie w procesach spalania paliw kopalnych. Do niedawna temu problemowi nie poświęcano należytej uwagi, a wręcz zlekceważono wiele niepokojących sygnałów. Dzisiaj jednak sceptyczne postawy zastąpiły liczne inicjatywy i działania zmierzające do przeciwdziałania negatywnym skutkom działalności człowieka, a w tym zatrzymania propagacji globalnego ocieplenia. W tym celu podjęte zostały ogólnoświatowe działania mające na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych, w tym głównie ditlenku węgla. Szczególnie duża uwaga poświęcona jest między innymi opracowywaniu metod wychwytywania i deponowania ditlenku węgla, a jednymi z najbardziej obiecujących są metody adsorpcyjne.

Aby jednak wspomniane technologie adsorpcyjne były możliwe do wdrożenia i spełniały określone warunki ekonomiczne, niezbędna jest powszechna dostępność odpowiednich

adsorbentów. W związku z tym wychodząc naprzeciw zapotrzebowaniu zarówno nauki jak i gospodarki światowej, Pan Michał Zgrzebnicki poświęcił w głównej mierze swoją rozprawę doktorską zagadnieniu otrzymania i badań węgla aktywnych dedykowanych do procesów wychwytywania i deponowania ditlenku węgla.

Pragnę podkreślić, dużą trafność wyboru zagadnienia badawczego, gdyż tematyka ta jest nie tylko oryginalna i ważna dla rozwoju badań z zakresu inżynierii chemicznej, w zakresie poszerzenia wiedzy na temat metod otrzymywania węgla aktywnych, analizy struktury porowatej tych materiałów i badania ich właściwości adsorpcyjnych, ale również jest to tematyka istotna dla zrównoważonego rozwoju gospodarczego w skali globalnej.

Rozprawę doktorską Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego pt. *Synteza i charakterystyka sorbentów stosowanych w redukcji emisji antropogenicznego CO₂*, przedłożoną do recenzji stanowi manuskrypt obejmujący łącznie 129 stron, zawierający spis treści, streszczenie, 8 rozdziałów, w tym wnioski, spis rysunków, spis tabel, wykaz dorobku naukowego i bibliografię. W rozprawie zawarto 29 rysunków w tym część z wieloma wykresami i 21 tabel. Niniejsza rozprawa doktorska przygotowana została bardzo starannie od strony edycyjnej, pomimo kilku błędów edycyjnych nie mających wpływu na ocenę pracy.

Zarówno ilość stron rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego, jak i jej układ, tj. kolejność rozdziałów, proporcje między poszczególnymi rozdziałami, jest bardzo dobry i zgodny z ogólnie przyjętymi zasadami redagowania i opracowywania tego typu rozpraw. Doktorant wykazał się co należy podkreślić, wyjątkowo dużą umiejętnością selekcji informacji z bardzo obszernej literatury naukowej, jaka jest aktualnie dostępna. Bibliografia, na którą powołuje się Autor niniejszej rozprawy to aż 139 pozycji, obejmujących umiejętnie dobrane artykuły opublikowane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, przez badaczy o ugruntowanej pozycji w nauce światowej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dzieli się na dwie części tj. pierwszą część nazwaną niezbyt trafnie moim zdaniem referatową, zawierającą rozdziały od pierwszego do czwartego i drugą część doświadczalną zawierającą rozdziały od piątego do ósmego.

W rozdziale 1 zatytułowanym „Efekt cieplarniany” Doktorant opisał mechanizm efektu cieplarnianego, problem propagacji globalnego ocieplenia, związek tego niekorzystnego zjawiska z działalnością człowieka i jego wpływ na środowisko przyrodnicze oraz działania prawne w zakresie ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. W rozdziale tym Pan Michał Zgrzebnicki wykazał się erudycją przytaczając dwie interesujące hipotezy filozoficzne Gai i Medeii, opisujące wpływ życia na swój dalszy rozwój. Nie jest trudno niestety znaleźć przykłady działań człowieka, prowadzące do unicestwienia życia biologicznego na naszej planecie, a w konsekwencji nas samych. Należy podkreślić, iż żadne działania w celu między innymi ograniczenia propagacji globalnego ocieplenia nie przyniosą oczekiwanych efektów, jeżeli nie nastąpi zdecydowana zmiana stylu życia i przyzwyczajzeń ludzkości w skali globalnej zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju.

W rozdziale 2 zatytułowanym „Metody ograniczenia emisji dwutlenku węgla”, przedstawione zostały rozwiązania z zakresu ograniczenia emisji dwutlenku węgla m. in. drogą pozyskania energii ze źródeł nisko- i zeroemisyjnych oraz wychwytywania CO₂ z gazów odlotowych i z powietrza. Autor podkreślił, iż alternatywą dla obecnie stosowanej metody bazującej na absorpcji dwutlenku węgla w roztworach amin lub węglanów, może być z powodzeniem metoda adsorpcyjna. Metoda ta umożliwi uniknięcie korzystania z korozyjnych i niebezpiecznych cieczy oraz obniża zapotrzebowanie energetyczne na regenerację adsorbentu. Metoda adsorpcyjna zapewnia także większy wybór sorbentów o większym zakresie stabilności termicznej. Pan Michał Zgrzebnicki wykazał się w tym rozdziale dużą wiedzą i krytycznym szerokim spojrzeniem na opisywane zagadnienia wykraczającym poza podstawową wiedzę inżynierską. Przykładem tego jest opisanie możliwości ograniczenia ilości CO₂ w atmosferze poprzez pochłanianie tego gazu przez zalesianie.

Rozdział 3 poświęcony został węglom aktywnym, a w szczególności opisane zostały zagadnienia struktury porowatej tych materiałów i jej charakterystyki oraz sposoby otrzymywania i ich właściwości strukturalne.

W rozdziale 4 zatytułowanym moim zdaniem zbyt bezpośrednio „Przegląd literaturowy” dokonany zostały przegląd różnych adsorbentów stosowanych w adsorpcji ditlenku węgla tj. zeolity, tlenek tytanu, sfery węglowe, MOFy, nanorurki węglowe oraz porównane zostały ich właściwości. W rozdziale tym co należy podkreślić przeprowadzono w sposób umiętny i rzetelny analizę literatury światowej, co świadczy o dużej wiedzy i umiejętności selekcji informacji przez Doktoranta.

W części doświadczalnej przedstawione zostały cele niniejszej pracy. Pierwszym celem głównym, rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego zatytułowanej: *„Synteza i charakterystyka sorbentów stosowanych w redukcji emisji antropogenicznego CO₂”* było otrzymanie węgla aktywnych zoptymalizowanych do procesów adsorpcji antropogenicznego ditlenku węgla i modyfikacja ich parametrów. Cel ten zrealizowano wykorzystując jako surowce komercyjny węgiel aktywny ORGANOSORB 10CO, alkohol polifurfurylowy, oraz drewno bukowe. Drugim celem niniejszej pracy była kompleksowa analiza otrzymanych adsorbentów z wykorzystaniem zaawansowanych metod badawczych i znalezienie zależności parametrów charakteryzujących materiał z jego właściwościami adsorpcyjnymi. W prowadzonych badaniach wykorzystano między innymi dyfrakcję rentgenowską, analizę termogravimetryczną oraz wolumetryczną adsorpcję azotu i ditlenku węgla.

W pracy postawione ponadto zostały dodatkowe cele, a mianowicie pierwszym celem dodatkowym było powiązanie parametrów tekstualnych ze zdolnością sorpcyjną materiału i udzielenie odpowiedzi na pytanie jakie pory są kluczowe w przypadku adsorpcji ditlenku węgla w wyższych temperaturach. Drugim celem dodatkowym niniejszej rozprawy było ustalenie związku pomiędzy parametrami uzyskanymi za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej z wielkością powierzchni właściwej węgla aktywnych wyznaczonej z równania BET.

W rozdziale 5 zatytułowanym „Metody badawcze” opisane zostały zwięźle metody zastosowane w badaniach węgla aktywnych, a w tym w szczególności metody wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie, spektroskopię fotoelektronów

wzbudzanych, metody sorpcyjne wolumetryczne i termograwimetryczna oraz skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską. Sposób w jaki zostały opisane wspomniane metody badawcze świadczy o tym, iż Doktorant te metody bardzo dobrze zna, jak i rozumie, co daje solidną podstawę do właściwej interpretacji otrzymanych wyników badań i analiz.

W rozdziale 6 „Preparatyka adsorbentów” opisane zostały: metoda modyfikacji komercyjnych węgla aktywnych tj. wtórna aktywacja chemiczna oraz metody otrzymywania węgla aktywnych z alkoholu furfurylowego i biomasy w procesie aktywacji fizycznej i chemicznej.

Do wtórnej aktywacji chemicznej został wykorzystany węgiel aktywny ORGANOSORB 10CO, aktywowany wodorotlenkiem potasu. Z kolei do produkcji węgla aktywnych dotowanych azotem wykorzystano alkohol furfurylowy, a jako źródło azotu wykorzystano mocznik. Adsorbenty te otrzymano w procesie karbonizacji i aktywacji fizycznej z wykorzystaniem CO₂. Węgla aktywne z biomasy otrzymane zostały w oparciu o węgiel drzewny otrzymany poprzez karbonizację drewna buku w temperaturze około 773 K i aktywację: w temperaturze 973 K przy użyciu CO₂ lub aktywację chemiczną z wykorzystaniem KOH.

W rozdziale 7 przedstawione zostały wyniki analiz przeprowadzonych za pomocą metody wolumetrycznej w ramach której przeprowadzono adsorpcję azotu w temperaturze 77 K oraz ditlenku węgla w temperaturze 273 K, metod wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie, spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych, termograwimetrycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską. Dla wybranych węgla aktywnych otrzymanych w ramach niniejszej pracy zbadano także stabilność zdolności adsorpcyjnej w czasie metodą cyklicznej adsorpcji CO₂.

Na podstawie opracowanej metody korelacji kumulatywnej objętości porów z pojemnością sorpcyjną potwierdzono zgodny z literaturą kluczowy wpływ porów o średnicach do 0,8 nm na adsorpcję CO₂ w temperaturze 273 K, przy ciśnieniu 1 bar oraz wyznaczono także średnicę kluczowych porów dla temperatury 303 K, która wynosi 0,7 nm. W pracy wykazano także, że

aktywacja fizyczna karbonizatów z PFA i drewna buku doprowadziła do usuwania heteroatomów, co w efekcie spowodowało uporządkowanie struktury krystalograficznej, obserwowane jako zmniejszanie wartości odległości międzypłaszczyznowej.

W ramach niniejszej rozprawy zbadana została także zależność pomiędzy turbostratyczną strukturą węgla aktywnego a wartością powierzchni właściwej. Przeprowadzona analiza wykazała taką zależność, co jest oryginalnym osiągnięciem jak podkreśla Doktorant nie opisanym wcześniej w literaturze naukowej w artykułach przy omawianiu uzyskanych wyników z analizy metodami dyfrakcji rentgenowskiej XRD i z adsorpcji azotu w 77 K. Chociaż jak podkreśla Pan Michał Zgrzebnicki prezentowane w wybranych pracach dyfraktogramy i parametry teksturalne ewidentnie wskazują na taką zależność.

W rozdziale ósmym przedstawione zostały w sposób zwięzły podstawowe wnioski jakie nasunęły się Autorowi podczas prowadzenia badań i analiz opisanych w niniejszej pracy.

Najciekawszymi wnioskami jakie sformułowano w ramach niniejszej pracy są:

- wtórna aktywacja chemiczna komercyjnego węgla aktywnego ORGANOSORB 10CO, umożliwi dalsze dostosowanie jego właściwości adsorpcyjnych dla określonego adsorbentu, należy mieć jednak na uwadze, iż jest to prawdą tylko w pewnych sytuacjach,
- otrzymane w ramach prowadzonych prac węgle aktywne wykazują lepszą stabilność zdolności adsorpcyjnej względem CO₂ w porównaniu do TiO₂ impregnowanego aminami oraz sfer węglowych aktywowanych wodorotlenkiem potasu,
- zawartość alkaliów w materiale po aktywacji chemicznej zawyża zdolność sorpcyjną CO₂, która spada w kolejnych cyklach adsorpcji/desorpcji w związku z tym konieczne jest usunięcie aktywatora po procesie,
- wygrzewanie materiałów węglowych w podwyższonych temperaturach prowadzi do usuwania heteroatomów wchodzących w skład grup funkcyjnych,
- do wad drewna bukowego jako surowca do produkcji węgla aktywnego, można zaliczyć obecność substancji mineralnych, takich jak CaCO₃,

- zaletami surowca do produkcji węgla aktywnego z alkoholu polifurfurylowego są wysoka czystość otrzymywanych węgli, wysoka powtarzalność parametrów charakteryzujących materiał przy kolejnych procesach syntezy oraz możliwość wprowadzenia heteroatomów i ich równomiernego rozproszenia na etapie polimeryzacji,
- przy takiej samej objętości kluczowych dla sorpcji CO₂ porów, obecność heteroatomów takich jak tlen oraz azot w węglach aktywnych zwiększa pojemność sorpcyjną, jak to zostało wykazane dla węgli aktywnych otrzymanych z PFA,
- wzrost wartości parametrów L_c i L_a dla krystalitów grafitu wszystkich otrzymanych materiałów na skutek prowadzonych aktywacji jest spowodowany całkowitym utlenieniem najmniejszych krystalitów, co w efekcie prowadzi do zmiany w średnich wartościach tych parametrów,
- wartość powierzchni właściwej S_{BET} jest odwrotnie proporcjonalna do wysokości refleksu (002).

Wnioski pozostawiają jednak pewny niedosyt, sugerowałbym sformułowanie dodatkowo wniosku podsumowującego kompleksowo całą pracę.

Podczas czytania recenzji nasunęło mi się ponadto kilka pytań, na których udzielenie związanej odpowiedzi będę wdzięczny Doktorantowi:

- dlaczego wartości S_{BET} które zostały wyznaczone dla materiałów o stosunku K:C równym 3 przekroczyły teoretyczną wartość maksymalną wynoszącą 2600 m²/g,
- w rozprawie Autor stwierdził, że w trakcie przeprowadzonej aktywacji chemicznej, zostaje osiągnięta pewna maksymalna ilość mikroporów; dlaczego jednak większa ilość KOH prowadzi co prawda do większego rozwinięcia struktury porowatej, ale odbywa się to kosztem mikroporów oraz submikroporów,
- dlaczego nie wykorzystano równania DR do wyznaczenia objętości mikroporów,
- dlaczego metoda QSDFT umożliwia znacznie dokładniejszą analizę otrzymanych wyników niż inne, stosowane dawniej metody, jak BJH czy nawet NLDFT,

- jak można wyjaśnić obecność węglanu wapnia CaCO_3 w drewnie bukowym.
- co oznaczają symbole x i y w równaniach prostej regresji na Rysunkach 27 i 29.

Podsumowując wszystkie postawione cele zostały z dużym sukcesem zrealizowane przez Autora pracy. Ponadto niniejsza rozprawa doktorska jest nie tylko źródłem nowych cennych informacji, ale także inspiracją do dalszych prac badawczych, jako unikalne opracowanie wyżej wymienionej problematyki bardzo ważnej nie tylko dla rozwoju inżynierii chemicznej, ale także dla zrównoważonego rozwoju gospodarczego w skali globalnej.

Podsumowując ocenę stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego, pt.: *Synteza i charakterystyka sorbentów stosowanych w redukcji emisji antropogenicznego CO_2* spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim, określone w Art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21 czerwca 2016 r., poz. 882), tzn. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a kandydat wykazuje się bardzo dobrą wiedzą teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna i pokrewnych oraz ma bardzo duże umiejętności samodzielnego prowadzenia prac naukowych. Zwracam się zatem z wnioskiem o przyjęcie niniejszej rozprawy doktorskiej przez Szanowną Radę Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i dopuszczenie Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Doceniając bardzo wysoki poziom merytoryczny niniejszej rozprawy i imponujący zakres przeprowadzonych prac, wyniki których znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy, wnioskuję o jej wyróżnienie. Uzasadnieniem tego wniosku jest także znaczący dorobek naukowy Doktoranta, a mianowicie: Pan mgr inż. Michał Zgrzebnicki jest współautorem ośmiu artykułów związanych z tematyką pracy doktorskiej, jak i sześciu publikacji niezwiązanych z tematyką doktoratu opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Ponadto jest współautorem patentu oraz brał czynny udział w konferencjach przedstawiając dwa referaty w języku angielskim i dwa po polsku oraz



prezentując sześć posterów. Pan mgr inż. Michał Zgrzebnicki, brał także udział w polsko-norweskim projekcie „*Wychwytywanie CO₂ ze spalin przy użyciu nowych sorbentów stałych oraz ich zastosowanie w reaktorze z ruchomym złożem*” oraz w projekcie Lider X edycja „*Otrzymywanie wysoce aktywnych kobaltowo-molibdenowych katalizatorów syntezy amoniaku o rozwiniętej powierzchni właściwej*” jako wykonawca.

Wszystkie powyższe osiągnięcia w pełni uzasadniają wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego.

Mirostaw Kwiatkowski