



dr hab. inż. Katarzyna Bizon, prof. PK  
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej PK  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Kraków, 6 czerwiec 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr inż. Tomasza Kotkowskiego**  
**pt. „Badanie procesów sorpcji-desorpcji dla karbonizatów popirolitycznych”**

**Podstawa opracowania**

Podstawę formalną sporządzenia niniejszej recenzji stanowi pismo Pana prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* z dnia 19 kwietnia 2022 r. oraz uchwała RNDICH.4-3.2022 Rady Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* Politechniki Warszawskiej z dnia 12 kwietnia 2022 r.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, w Zakładzie Kinetyki i Termodynamiki Procesowej, pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Eugeniusza Molgi (promotor) oraz dr hab. Roberta Cherbańskiego, prof. uczelni (promotor pomocniczy).

**Dane o kandydacie**

Autor rozprawy, Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski uzyskał tytuł magistra inżyniera w 2017 r. Tytuł ten został nadany przez Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, gdzie z wyróżnieniem ukończył studia magisterskie na kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa, specjalność Inżynieria Procesów Przemysłowych. Bezpośrednio po ukończeniu studiów II rozpoczął studia III stopnia (doktoranckie) na tym samym Wydziale. Zgodnie z moją wiedzą Kandydat nie ubiegał się uprzednio o nadanie stopnia doktora.

W marcu 2019 r. został rozpoczął pracę na stanowisku asystenta badawczo-dydaktycznego w Zakładzie Kinetyki i Termodynamiki Procesowej Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Od października 2021 r. jest zatrudniony na stanowisku młodszego badawcza w Zakładzie Kinetyki i Termodynamiki Procesowej.

Pan mgr inż. Tomasz Kotkowski jest autorem 9 publikacji naukowych (w tym jednej przyjętej do druku) w czasopiśmie z listy JCR. łączna liczba punktów wg. wykazu czasopism MEiN za te publikacje wynosi aż 750. Poza

dużym dorobkiem naukowym, do którego należy zaliczyć również liczny udział w konferencjach naukowych, jest również współautorem jednego podręcznika akademickiego.

### **Tytuł i rozkład rozprawy doktorskiej oraz zastosowane piśmiennictwo**

Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej autorstwa Pana mgr inż. Tomasza Kotkowskiego pt. „*Badanie procesów sorpcji-desorpcji dla karbonizatów popirolitycznych*” są badania eksperymentalne i modelowe dotyczące procesów adsorpcji i desorpcji lotnych związków organicznych, a w szczególności n-heksanu, na jednym z produktów pirolizy zużytych opon samochodowych, tj. karbonizacie popirolitycznym.

Wydana drukiem rozprawa liczy aż 359 stron, przy czym jej zasadnicza część liczy ich 275. Układ opracowania ma charakter klasyczny. Na zasadniczą część pracy składa się wprowadzenie do zagadnienia będącego przedmiotem badań, obejmujące wstęp (rozdział 1) oraz przegląd literatury dotyczący zagospodarowania zużytych opon, w tym ich pirolizy (rozdział 2) oraz stosowanych w praktyce metod – fizycznych i chemicznych – aktywacji karbonizatu popirolitycznego (rozdział 3). Przegląd literatury stanowił podstawę do sformułowania przedstawionego w rozdziale 4 celu pracy. Część badawcza jest poprzedzona krótkim rozdziałem (rozdział 5) obejmującym zestawienie przeprowadzonych własnych badań doświadczalnych, których wyniki ujęto w obszernym, bo liczącym ponad 150 stron, rozdziale 6. Lekturę tego niezwykle obszernego rozdziału zdecydowanie ułatwia jego stosunkowo przejrzysta struktura, tj. podział na podrozdziały zawierające wyniki uzyskane w ramach kolejnych etapów badań, poczynwszy od aktywacji karbonizatu w skali analitycznej i laboratoryjnej, poprzez badania skoncentrowane na określeniu jego charakterystyki, po badania adsorpcji i desorpcji n-heksanu na uzyskanym materiale charakteryzującym się optymalnymi właściwościami sorpcyjnymi. Badania doświadczalne zostały wzbogacone o prace obliczeniowe, w ramach których Doktorant przeanalizował stosowalność dostępnych modeli fenomenologicznych do opisu szybkości adsorpcji oraz przeprowadził analizę istotności poszczególnych etapów transportu masy, w oparciu o którą sformułował uproszczony model matematyczny kolumny adsorpcyjnej (rozdział 7). W rozdziale 8 podsumowane zostały wyniki przeprowadzonych prac doświadczalnych i obliczeniowych oraz sformułowane zostały płynące z nich wnioski. Uzupelnienie przedstawionej do recenzji rozprawy stanowią dwa załączniki (rozdział 10) zawierające opis zastosowanej podczas prac badawczych komercyjnej aparatury oraz wyprowadzenie zależności umożliwiających określenie wpływu poszczególnych etapów przenoszenia masy na całkowitą szybkość procesu w kolumnie adsorpcyjnej. Dodatkowo, w finalnej części rozprawy Doktorant zamieścił spisy rysunków, tabel, wykresów i symboli (rozdziały 11-14) oraz przedstawił szczegółowo swój dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny (rozdział 15).

Rozprawa zawiera 35 rysunków, 94 wykresów oraz 107 tabel. W tym miejscu należy podkreślić, że większość z nich jest zamieszczona w rozdziałach 6 i 7, tj. rozdziałach zatytułowanych odpowiednio „Część doświadczalna pracy” oraz „Część obliczeniowa pracy”, a zatem są one bezpośrednim efektem pracy badawczej Doktoranta. Na zamieszczonej w rozdziale 9 bibliografię składa się 156 pozycji literaturowych. Większość z cytowanych prac ukazała się w ostatnich 10-20 latach, tak więc można stwierdzić, że zastosowane piśmiennictwo jest bardzo aktualne. Również dobór tematyczny cytowanych prac uważam za w pełni zasadny i prawidłowy w świetle podjętego problemu badawczego.

Mimo obszerności rozprawy, jej dobrze zaplanowany układ, w tym integracja szeregu informacji o charakterze przeglądowym bezpośrednio w części badawczej (np. przegląd modeli matematycznych izoterm adsorpcji, czy też modeli fenomenologicznych opisujących szybkość procesu adsorpcji), zdecydowanie ułatwia czytanie rozprawy i analizę wyników, bez konieczności powracania do części literaturowej. Układ rozprawy oceniam bardzo pozytywnie, jedynym, choć niewielkim uchybieniem, są pewne nadmiarowe w mojej opinii treści, a przede wszystkim zbyt obszerne załączniki.

#### **Cel pracy, zastosowane metody badawcze oraz część dotycząca omówienia wyników badań**

Głównym celem pracy była ocena możliwości zastosowania karbonizatu pochodzącego z pirolizy opon samochodowych jako adsorbentu lotnych związków organicznych (LZO). Poza badaniami ukierunkowanymi na udowodnienie, iż odpowiednio zmodyfikowany (aktywowany) karbonizat może być wykorzystany jako wypełnienie adsorbera do oczyszczania strumienia gazu z LZO, Doktorant podjął się zadań badawczych, których wyniki mogą być w przyszłości zastosowane do projektowania przemysłowych kolumn adsorpcyjnych, tj. granulacja oraz regeneracja karbonizatu. Biorąc pod uwagę dynamicznie zaostrzające się regulacje prawne dotyczące zużytych opon, powszechne występowanie LZO, w tym wytypowanego w rozprawie jako reprezentanta n-heksanu, szeroko zakrojone działania mające na celu realizację zasad zrównoważonego rozwoju, jak również obecny stan wiedzy w zakresie adsorpcji z fazy gazowej na karbonizatach, postawiony cel należy bez wątplenia uznać za zasadny i w mojej opinii w pełni osiągnięty przez Doktoranta. Jego osiągnięcie zostało zrealizowane poprzez połączenie szeregu bardzo różnorodnych metod badawczych.

Badania eksperymentalne obejmujące aktywację karbonizatu, wyznaczenie izoterm adsorpcji oraz analizę procesu adsorpcji-desorpcji wykonane przy użyciu termowagi, porozymetru czy z wykorzystaniem laboratoryjnego pieca rurowego zostały uzupełnione analizą rentgenowską EDS oraz mikroskopią elektronową SEM. Analiza wyników badań, jak również dopasowania do nich modeli matematycznych wymagała od Doktoranta zastosowania szeregu narzędzi statystycznych (różnorodne funkcje błędu zastosowane do wytypowania izoterm najlepiej opisujących



dane eksperymentalne) czy optymalizacyjnych (algorytm Levenberga-Marquardta). Innym, wartym podkreślenia, elementem jest zastosowanie metody momentów statystycznych, która pozwoliła na analizę istotności poszczególnych etapów transportu masy w badanym procesie adsorpcyjnym. Wymiernym efektem zastosowania tej metody jest sformułowany w pracy uproszczony model matematyczny kolumny adsorpcyjnej, rozwiązany przy użyciu środowiska obliczeniowego Matlab.

Dobór zastosowanych metod badawczych jest dobrze przemyślany, a ich wszechstronny i wzajemnie uzupełniający się charakter w mojej opinii pozwolił na bardzo dogłębną analizę badanego podczas realizacji pracy doktorskiej zagadnienia, a w efekcie przyczynił się do pełnego zrealizowania celu rozprawy. Różnorodność zastosowanych metod stanowi potwierdzenie dużego doświadczenia i zaangażowania Doktoranta w pracę badawczą, jak również jest dowodem jego ogromnego potencjału w roli naukowca i eksperymentatora.

Sam zakres przeprowadzonych przez Doktoranta badań i w rezultacie ilość wyników zawartych w pracy jest również imponująca. W części rozprawy dotyczącej ich omówienia nie znalazłam elementów, które budziłyby istotne wątpliwości merytoryczne, w dalszej części recenzji pozwoliłam sobie jednak zamieścić kilka uwag/pytań o charakterze merytorycznym i redakcyjnym.

#### **Praktyczne zastosowanie wyników badań**

Uzyskane przez Doktoranta wyniki mają bez wątpienia charakter użyteczny, a ich możliwe praktyczne zastosowanie może w przyszłości zaowocować dalszym rozwojem technologii oczyszczania strumieni gazów z LZO. Warto w tym miejscu dodać, że w ramach badań eksperymentalnych Doktorant nie tylko przeprowadził badania koncentrujące się na modyfikacji karbonizatu na drodze aktywacji (głównie) fizycznej, ale również przeprowadził granulację karbonizatu popirolitycznego za pomocą melasy cukrowej oraz określił właściwości wytworzonych w ten sposób granul. Badania te stanowią pierwszy krok do przeniesienia wyników badań do skali przemysłowej, w której jak wiadomo bezpośrednie zastosowanie produktu pirolizy opon samochodowych w formie pyłu jest w zasadzie niemożliwe.

#### **Uwagi merytoryczne i dyskusyjne**

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską oceniam bardzo wysoko, niemniej Doktorant nie ustrzegł się pewnych uchybień, wynikających w dużej mierze z obszerności rozprawy. Ponadto podczas lektury pracy nasunęła mi się seria pytań o charakterze dyskusyjnym, które pozwolę sobie zadać Doktorantowi.

1. W pierwszej części pracy (rozdział 3) omówione zostały metody fizyczne i chemiczne aktywacji karbonizatu, a w podrozdziale 3.3. zostały podsumowane ich wady i zalety. W celu pracy przedstawionym w rozdziale 4 zabrakło jednak w mojej opinii jasnego wyjaśnienia czym umotywowany był dobór ditlenku węgla do przeprowadzenia aktywacji próbek karbonizatu popirolitycznego, a nie pary wodnej. Konieczność doprecyzowania tego wyboru jest tym bardziej zasadna, że Doktorant przeprowadził dodatkowe badania z wykorzystaniem aktywacji chemicznej, które nie mieściły się w głównym nurcie podjętych w ramach rozprawy prac badawczych.
2. Część informacji zawartych w załącznikach uważam za zbędne. Dotyczy to przede wszystkim zbyt szczegółowej charakterystyki komercyjnej aparatury zastosowanej w badaniach. Zamiast tak szczegółowego opisu np. mikroskopii elektronowej dużo bardziej wartościowe byłoby uzupełnienie rozprawy o dokładniejszy opis metodologii stosowanej do transformacji, czy też samej analizy danych pomiarowych. W tym miejscu pragnę nawiązać chociażby do analizy obrazów SEM przedstawionych na rysunkach 6.10 i 6.11 (str. 85). Brak jest informacji nt. podstawowych założeń algorytmu, na którym oparte jest działanie programu MicroMeter. Uwaga ta jest o tyle istotna, iż z przedstawionych na str. 85 obrazów binarnych wynika, że nie wszystkie cząstki zostały „zidentyfikowane” przez algorytm, co w efekcie przekłada się na dokładność wyników zebranych w tabeli 6.16 oraz przedstawionych na wykresach 6.14 i 6.15.
3. W rozprawie kilkakrotnie pojawia się wykres przedstawiający izotermy adsorpcji n-heksanu na aktywowanym karbonizacie uzyskanym z eksperymentu o nazwie *Piec 7*. Izotermy te są przedstawione kolejno na wykresie 6.17 na str. 92, wykresie 6.20 str. 117 oraz wykresie 6.40 str. 161 (w zestawieni z parą wodną). Dodatkowo na str. 92 pojawia się stwierdzenie, iż: *„Ze wzrostem temperatury, równowagowa pojemność adsorpcyjna karbonizatu zamiast maleć, nieznacznie rośnie”*. Stwierdzenie to, w nieco zmienionej formie, jest powtórzone na str. 117: *„Ze wzrostem temperatury, zamiast spodziewanego spadku masy adsorbowanego n-heksanu, obserwuje się nieznaczny wzrost pojemności sorpcyjnej karbonizatu”* oraz str. 161: *„Otrzymane izotermy (...) odznaczają się odmiennym, od spodziewanego trendem”*. O ile wspomniany trend na wykresie 6.17 i 6.40 w istocie jest „odmienny”, to na wykresie 6.20 krzywe wydają się mieć właściwe – z termodynamicznego punktu widzenia – wzajemne położenie. Biorąc pod uwagę, że w pracy ostatecznie wykorzystano wartości średnie parametrów izoterm w zakresie temperatur 25-40 °C, nieścisłość ta nie ma wpływu na dalsze wyniki przedstawione w rozprawie, jednak wymaga wyjaśnienia.
4. Przedstawione na wykresie 6.63 bezwymiarowe stężenie n-heksanu w strumieniu wylotowym z kolumny wskazują, że nawet dla najniższego zastosowanego natężenia przepływu fazy nośnej, czas przebiccia złoża karbonizatu jest wielokrotnie krótszy niż w przypadku zastosowania węgla aktywnego (wykres 6.53). Fakt ten w dużej mierze wynika z mniejszej pojemności adsorpcyjnej karbonizatu (tabela 6.57), jednak aż tak duże różnice są

dla mnie zaskoczeniem, tym bardziej, że różnice w czasach wysycenia złoża dla obu adsorbentów nie są aż tak drastyczne. Czy można jakoś wyjaśnić wspomniane różnice oraz zupełnie odmienny kształt krzywych przedstawionych na wykresach 6.53 i 6.63.

5. W podrozdziale 7.2 Doktorant sformułował bilanse masy i ciepła dla badanego układu, w którym prowadzony jest proces adsorpcji. Po analizie parametrów określających istotność poszczególnych etapów transportu masy model matematyczny został zredukowany do modelu pseudohomogenicznego (w odniesieniu do całej kolumny, a nie tylko porowatego ziarna), w oparciu o który uzyskane zostały wyniki przedstawione na wykresie 7.19. Nie wynika to bezpośrednio z tekstu, jednak informacje zebrane na stronach 248-252 wskazują, że obliczenia zostały przeprowadzone zakładając izotermiczny charakter procesu. Jakie wartości temperatur zostały przyjęte w obliczeniach, których wyniki zostały przedstawione na str. 253 i jak zostały one wyznaczone? Czy były podjęte próby rozwiązania równania bilansu ciepła opisującego rozkład temperatury w kolumnie? Niemonotoniczny przebieg temperatury zarejestrowanej podczas badań eksperymentalnych (np. wykres 6.62) wskazuje, iż mimo wzrostu temperatury rzędu zaledwie 5 °C, może ona odgrywać dużą rolę w pierwszych 20 min prowadzenia procesu, czyli w przedziale czasu, dla którego rozbieżności pomiędzy wynikami eksperymentalnymi i obliczeniowymi (str. 253) są największe.

#### **Pozostałe drobne uwagi**

Poza uwagami natury dyskusyjnej poniżej przytaczam kilka drobnych uwag redakcyjnych:

1. Interpretacja niektórych wykresów jest trudna ze względu na bardzo małe czcionki czy ledwo widoczne linie kropkowane. Dotyczy to m.in. wykresu 6.2 na str. 53 (nieczytelny podwykres), wykresu 6.6 na str. 61 (oznaczenia liczbowe wskazujące kolejność krzywych dla poszczególnych temperatur), wykresu 6.19 na str. 68 (niewidoczna druga linia dotycząca 950 °C) czy też wykresu 6.62 na str. 192 (trudne do rozróżnienia linie dotyczące natężenia przepływu 100 i 300 Nml/min).
2. Str. 26, 93, 111: w przypadku zapisu jednostek w tekście znacznie lepiej sprawdziłby się ukośnik, a nie kreska ułamkowa.
3. Str. 73: w zdaniu: „*Należy, podkreślić, że doświadczenie Piec 11 wykonano (...) w eksperymencie Piec 2*” powinno być: „*Należy, podkreślić, że doświadczenie Piec 11 wykonano (...) w eksperymencie Piec 7*”.
4. Str. 81, rysunek 6.8 i 6.9: ze względu na słabą jakość rysunków (niezależną w dużej mierze od Doktoranta, ze względu na fakt, że praca została wydana drukiem) trudno mi się zgodzić ze stwierdzeniem: „*Analiza optyczna wykonanych zdjęć umożliwia potwierdzenie wyników uzyskanych w oparciu o analizę struktury porów wykonaną w porozymetrze*”.



5. Str. 89-90: brak odnośnika w tekście do rysunku 6.12.

6. Str. 143-144, wykres 6.36 o 6.37: błędna etykieta osi rzędnych – przedstawione izotermy dotyczą azotu a nie n-heksanu, jak sugeruje opis osi.

Na koniec pragnę podkreślić, że wspomniane wyżej uchybienia i nieścisłości nie wpływają na bardzo wysoką wartość naukową rozprawy.

#### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Tomasza Kotkowskiego pt. „*Badanie procesów sorpcji-desorpcji dla karbonizatów popirolitycznych*” stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, potwierdza jego ogromną wiedzę w dyscyplinie *Inżynieria Chemiczna*, jak również jest dowodem umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej zarówno o charakterze eksperymentalnym jak i teoretyczno-symulacyjnym. Stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Tomasza Kotkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę znaczny dorobek publikacyjny Doktoranta rekomenduję wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.