

**RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Kuneckiego  
pt. „Badania procesów usuwania rtęci ze spalin z wykorzystaniem  
glinokrzemianowych sorbentów otrzymanych z popiołów lotnych”**

Pracę doktorską Pana mgr inż. Piotra Kuneckiego otrzymałem w postaci zwartego oprawionego manuskryptu liczącego 176 stron. Podstawę opracowania recenzji stanowi uchwała Rady Naukowej Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk w Krakowie z dnia 25 czerwca 2021 roku oraz pismo Dyrektora Instytutu prof. dr hab. inż. Krzysztofa Galosa (z 30 czerwca 2021r) z prośbą o opracowanie recenzji.

Recenzowaną pracę oceniam bardzo wysoko. Jest to przykład bardzo dobrze zredagowanej pracy doktorskiej przedstawiającej starannie przemyślane badania eksperymentalne o wysokiej wartości aplikacyjnej, dotyczące bardzo wąskiej, ale istotnej naukowo i społecznie oraz bardzo aktualnej problematyki. Przedstawia wyniki badań z zakresu bezpośrednio objętego dyscypliną „Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Praca w swych założeniach ma przede wszystkim charakter eksperymentalny. Projekt doktorski obejmował pełny cykl badań: preparatykę i charakterystykę materiałów wyjściowych, preparatykę i optymalizację eksperymentów syntezy i modyfikacji sorbentów, charakterystykę mineralogiczną i fizykochemiczną otrzymanych sorbentów i eksperymentalne oznaczenie efektywności usuwania rtęci z gazów oraz podsumowanie i interpretację wyników. To znacznie podnosi w oczach recenzenta wartość ocenianej pracy doktorskiej i wskazuje na zdobycie przez doktoranta szerokich doświadczeń analitycznych, eksperymentalnych i badawczych oraz opanowanie pełnego wachlarza teoretycznych



i praktycznych umiejętności pozwalających na rozwiązywanie problemów naukowych zgodnie z przyjętym kanonem postępowania i rozumowania.

- Układ manuskryptu jest klasyczny, tradycyjny i poprawny. Pierwsze kilkadziesiąt stron zajmuje dość zwarty choć wciąż przydługi opis dotychczasowego stanu wiedzy, wprowadzenie w encyklopedyczną wiedzę o rtęci i o wybranych sorbentach z rtęcią związanych. Zasadniczą część pracy stanowi opis metodyki i rezultatów eksperymentów wykonanych dla otrzymania syntetycznych zeolitów oraz dla oznaczenia ich właściwości, w tym zdolności do wychwytywania par rtęci z gazów. Pracę zwięźcza dość zwięzły rozdział podsumowujący i obszerny, 20-stronicowy spis literatury. Zgodny z ogólnie przyjętymi kanonami układ pracy wskazuje na to, że doktorant opanował podstawowy warsztat redakcji prac naukowych.
- Zawartość manuskryptu wskazuje na to, że treść pracy jest tylko częściowo zgodna z brzmieniem jej tytułu. Z tytułu wynika, że przedmiotem badań są procesy usuwania rtęci ze spalin przy użyciu sorbentów otrzymanych z popiołów. Natomiast spis treści i analiza zawartości manuskryptu wykazują, że przedmiotem badań były syntezy i charakterystyka zeolitów oraz efektywność sorpcji par rtęci na tych sorbentach. A więc przedmiotem badań były raczej materiały sorpcyjne niż procesy sorpcji. Niemniej, takie rozbieżności w przypadku doktoratów wynikają często z przyczyn formalnych i ewolucji kierunku badań w trakcie doktoratu i nie umniejszają wartości naukowej pracy ani otrzymanych rezultatów.
- Nadrzędny cel przedstawionego projektu badawczego (str. 10), czyli ewaluacja potencjału wykorzystania surowców odpadowych do wytworzenia sorbentów zdolnych wychwytywać pary rtęci z gazów, został osiągnięty. Wynika to zarówno z treści rozdziałów jak i z podsumowania na stronach 145-146. Jednakże w podsumowaniu zawarte są same suche fakty i obserwacje. Brakuje osobistego ustosunkowania się do otrzymanych wyników i jasnej rekomendacji praktycznej odnośnie wyboru konkretnych sorbentów, które były przedmiotem ewaluacji, do przyszłych zastosowań praktycznych.
- Zwraca uwagę estetyka i poprawność redakcyjna pracy oraz stosunkowo niewielka ilość błędów językowych i redakcyjnych. Pozytywnie oceniam estetykę i przejrzystość tabel.

Logicznie dobrana jest też hierarchia rozdziałów i podrozdziałów. Natomiast uwagę zwraca dodatkowo, zdaniem recenzenta niepotrzebny odstęp pomiędzy akapitami. To jest formatowanie przyjęte w pismach urzędowych raczej niż w tekstach książek czy manuskryptów. W tym wypadku wydaje się niepotrzebnie zwiększać objętość opasłego manuskryptu. Niekonsekwentne i przypadkowe jest użycie myślnika i pauzy (kreski łączącej), na przykład na stronie 45 i innych. Niekonsekwentne jest użycie nawiasów wokół wzorów chemicznych (np. str. 35, 45 i inne). Niekonsekwentne są odstępy pomiędzy podpisami pod rysunkami a dalszym tekstem (str. 56, 58, 83 i inne). Nieuzasadnione i nieestetyczne wydaje się umieszczanie pojedynczych zdań tekstu pomiędzy rysunkami (str. 67, 83 i inne) lub pod rysunkami (str. 73). Osobne akapity nie mogą składać się z pojedynczych zdań. Te i inne niedociągnięcia redakcyjne mogą być dyskusyjne i subiektywne a przede wszystkim są drobne i sporadyczne, co w oczach recenzenta stanowi podstawę do mimo wszystko wysokiej ogólnej oceny estetyki i poprawności redakcyjnej recenzowanego manuskryptu naukowego.

- Najważniejsze nowatorstwo naukowe przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Kuneckiego zawiera się w:

- wnikliwej analizie potencjału wykorzystania odpadów z przemysłu energetycznego do usuwania toksycznych par rtęci ze spalin wytwarzanych przez instalacje tego samego przemysłu energetycznego;

oraz

- w opracowaniu i przetestowaniu nowatorsko ulepszonej technologii syntezy i modyfikacji sorbentów zeolitowych przeznaczonych do usuwania par rtęci z gazów.

Tak postawione przez promotora i rozwiązane przez doktoranta zadanie w projekcie doktorskim ma szczególną wartość. Poprzez wnikliwą i precyzyjnie zaplanowaną pracę naukowo-eksperymentalną otrzymano zarówno wartościowe wyniki naukowe jak i konkretne dane praktyczne umożliwiające bezpośrednią aplikację dla zmniejszenia szkodliwości spalania paliw kopalnych. Niewątpliwym osiągnięciem myśli naukowo-inżynierskiej jest również opracowanie przy udziale doktoranta prototypowej instalacji systemu usuwania par rtęci. To opracowanie będzie miało liczne zastosowania w przyszłości do dalszych badań w tej dziedzinie.

- Znacznie słabiej wypada ocena sformułowania hipotez badawczych. Niektóre z nich są oczywistymi stwierdzeniami nie wymagającymi weryfikacji. Hipoteza pierwsza, że popioły lotne mogą być substratem w syntezie zeolitów nie wnosi do nauki zbyt wiele nowatorstwa. Stawianie poprawnych i nowatorskich hipotez naukowych, które poddają się poprawnej weryfikacji w procesie badawczym, nie jest sztuką łatwą i wielu naukowców uczy się tego przez całe życie. Nie ma dobrego przepisu na to jak postawić pytanie, które jest nowatorskie naukowo i dotyczy zagadnienia, które wciąż oczekuje na odpowiedź a nie jest powtórzeniem. Dlatego doktorant ma się wykazać umiejętnością samodzielnego rozwiązania problemów postawionych przez promotora. Dopiero przy habilitacji autor wykazuje się umiejętnością samodzielnego stawiania pytań i formułowania problemów naukowych. Niemniej tezy ocenianej pracy doktorskiej, choć niektóre z nich mogłyby być zredagowane lepiej, odzwierciedlają cele pracy i ukazują naukowe dążenie autora do rozwiązania składowych zagadnień ogólnie ujętych w tytule. Jednocześnie w podsumowaniu autor ustosunkowuje się do każdej z tych tez w świetle otrzymanych wyników co poprawnie zamyka kłamrą merytoryczne rozumowanie.
- Imponujący jest zakres badań, mnogość syntez i różnorodność otrzymanych sorbentów zeolitowych, które następnie zostały poddane systematycznej charakterystyce i rygorystycznym testom. Tak zebrany obszerny materiał faktograficzny pozwolił na wyciągnięcie wnikliwych i precyzyjnych wniosków.
- Na stronie 70 opisana jest metodyka syntezy zeolitu X typ FAU. Niestety, obrana droga syntezy nie jest uniwersalna. Nikt spoza zespołu, w skład którego wchodził doktorant, nie jest w stanie powtórzyć takiej syntezy i otrzymać taki sam zeolit o tych samych właściwościach, ponieważ jednym ze składników do jego wytworzenia był roztwór poreakcyjny z innej, unikalnej aparatury prototypowej. Aparatura ta znajduje się na wyposażeniu laboratorium, w którym wykonano syntezę. W efekcie wszystkie wyniki analiz, charakterystyka materiału oraz parametry sorpcji są unikalne tylko dla tej pracy i nie bardzo mogą być w przypadku tego zeolitu użyte przez kogoś innego. Dlatego w dyskusji podczas obrony recenzent chciałby usłyszeć odpowiedzi m.in. na następujące pytania:

- na ile zdaniem doktoranta ta modyfikacja procedury syntezy wpłynęła istotnie na właściwości zeolitu?

- czy ominięcie tego elementu receptury syntezy lub zastąpienie odczynnikami/procedurą dającą podobny efekt chemiczny pozwoli otrzymać materiał (zeolit) o zbliżonych parametrach?

- W żadnym przypadku opisu aparatury użytej do charakterystyki produktów syntezy nie podano w jakiej instytucji jest ona zlokalizowana. W przypadku analizatora do pomiaru zawartości rtęci (str. 74 - 77) nie podano modelu urządzenia ani gdzie jest zlokalizowane. Nie jest też jasne w jakim stopniu doktorant wykonał samodzielnie opisane analizy i sam obsługiwał opisaną aparaturę a w jakim stopniu zlecał wykonanie analiz innym.
- Proszę wyjaśnić zasadę wyznaczania wielkości wychwytywania par Hg ze strumienia gazu przy użyciu aparatury SBPR-1 na podstawie rysunków 15 i 16 (jeśli to nie jest poufne ze względu na procedury patentowe). Brak na tych rysunkach objaśnienia znaczenia linii o różnych kolorach (czarnej, zielonej i czerwonej) co uniemożliwia czytelnikowi łatwe zrozumienie zasady rejestracji i uśredniania wyników pomiarów.
- W tabelach 16 i 17 podano wyniki analizy chemicznej. Co oznacza pozycja „składniki inne”? Jak ich zawartość została oznaczona?
- W tabelach 16 i 17 lista składników jest ułożona w kolejności przypadkowej. Tak nie można prezentować wyników. Istnieje ogólnie przyjęty na całym świecie kanon kolejności prezentowania składników i wyników analizy chemicznej minerałów i skał, który nie został tu zachowany.
- Strona 92 linia 4 od dołu: pojęcie „refleksy” nie ma uzasadnienia w przypadku widma. To jest termin, którego użycie jest uzasadnione w przypadku dyfraktogramu.
- Rys. 21, 25 i inne prezentujące zdjęcia SEM: przyjęte jest, że zdjęcia zamieszczone w celach porównawczych powinny być wykonane przy tych samych powiększeniach.
- Str. 103. Wniosek, że w miarę zwiększania dawki Ag zmniejsza się zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest chyba błędny a przynajmniej zmiana liczb procentowych w tabelce nie jest wyjaśniona precyzyjnie. W tym wypadku, ze wzrostem zawartości jednego składnika zmniejszeniu ulegają jedynie liczby procentowe podające udziały pozostałych składników, ponieważ

analiza jest normalizowana do 100%. Nie ulega zmianie bezwzględna zawartość pozostałych składników (czyli Ag nie wchodzi w miejsce Fe itp.) Na przykład nie ulega też zmianie LOI bo jest to wynik osobnego pomiaru osobną metodą i nie jest objęty normalizacją.

- Podniesienie tła niektórych dyfraktogramów (np. dla popiołów) w zakresie  $15 - 35^\circ 2\theta$  jest poprawnie zinterpretowane jako przejaw obecności substancji amorficznej. Co zdaniem Doktoranta jest przyczyną podniesienia tła w zakresie  $30 - 40^\circ 2\theta$ , które jest widoczne na wielu dyfraktogramach zeolitów (rys. 24 CFA-X, rys. 27 i 28, rys 31 itd.)?
- Na stronie 121 podano, że wyznaczono średnią i odchylenie standardowe dla określenia efektywności usuwania rtęci przez badane sorbenty. Jednak wyznaczone odchylenia standardowe nie są nigdzie użyte. Brak tej informacji (na przykład w tabelach 23, 24 i 25) jako estymatora precyzji i powtarzalności oznaczeń uniemożliwia zidentyfikowanie próbek podobnych i odróżnienie próbek statystycznie różnych.
- Określenie, że hipotezy badawcze zostały potwierdzone lub dowiedzione (strony 142 – 145) są z natury zwrotami niepoprawnymi. W procesie rozumowania naukowego nie ma sposobu, aby dowieść słuszności albo potwierdzić hipotezę. Można jedynie hipotezę obalić. W przeciwnym razie możemy jedynie stwierdzić, że nie znaleziono przesłanek do jej obalenia. To między innymi dlatego sztuka stawiania poprawnych hipotez jest taka trudna. Jeśli postawimy hipotezę, że wszystkie arbuzy są owalne to nie da się dowieść, że tak jest nawet po zbadaniu tysięcy arbuzów. Nigdy nie zbadamy wszystkich. Możemy wtedy powiedzieć, że nie znaleziono przesłanek, aby obalić taką hipotezę. Natomiast znalezienie choćby jednego sześciennego arbuza pozwala obalić postawioną hipotezę. Niemniej, powyższe nieprawidłowości w użytym słownictwie, choć wymagają korekty, nie umniejszają wartości otrzymanych wyników.
- Na stronach 145 – 146 autor bardzo klarownie i jednoznacznie podsumował wyniki licznych testów wykonanych w trakcie pracy doktorskiej. Przedstawił konkretnie które procedury syntezy i modyfikacji sorbentów prowadziły do otrzymania produktów zeolitowych wykazujących największą zdolność sorpcyjną względem par rtęci zarówno w reakcji w środowisku neutralnego gazu jak i w podwyższonej temperaturze w środowisku

gazów spalinowych. Ten zestaw obserwacji stanowi obecnie najbardziej aktualne kompendium wiedzy na ten temat i przewodnik do dalszych prac nad potencjalnymi wdrożeniami. W niektórych miejscach dodatkowo autor przemycy spekulacje na temat przyczyn zaobserwowanych różnic czy na temat zjawisk leżących u podstaw mechanizmów sorpcji Hg na zeolitach modyfikowanych związkami srebra lub żelaza. Te sygnały wskazują również kierunek przyszłych zaawansowanych badań nad mechanizmami tych procesów.

Recenzowana rozprawa doktorska pod tytułem „*Badania procesów usuwania rtęci ze spalin z wykorzystaniem glinokrzemianowych sorbentów otrzymywanych z popiołów lotnych*” autorstwa mgr inż. Piotra Kuneckiego stanowi oryginalne rozwiązanie ważkiego problemu naukowego i cenny przyczynek do wysiłków zmierzających ku ograniczeniu emisji toksycznych par rtęci z zakładów przemysłu energetycznego. Pracę oceniam bardzo wysoko. Zaprezentowane systematyczne obserwacje empiryczne stanowią świetny punkt wyjścia zarówno do dalszych prac aplikacyjnych jak i dalszych prac naukowo-badawczych. Stwierdzam ponadto, że recenzowana praca doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst ujednolicony Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 oraz Dz. U. z 2018 r. poz. 1668, z późniejszymi zmianami) oraz przez rozporządzenie MNiSW z 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. 2018 r. poz. 261). W związku z tym, konkludując niniejszą recenzję, wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Piotra Kuneckiego do dalszych etapów procedury nadania stopnia naukowego doktora.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych badań, wysoką jakość uzyskanych wyników oraz potencjał naukowy i aplikacyjny jaki rezultaty wnoszą w tej dziedzinie nauki wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej.



Maciej Manecki