

Autoreferat

Przedstawiający opis osiągnięć
i dorobku naukowego
Załącznik nr 2

Dr inż. Paweł Baran

12 grudnia 2018

SPIS TREŚCI

I.	IMIĘ I NAZWISKO	2
II.	POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE.....	2
III.	INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU	2
IV.	OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCE Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 r. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)	3
IV.1	TYTUŁ CYKLU PUBLIKACJI.....	4
IV.2	SZCZEGÓŁOWA LISTA PUBLIKACJI DO PRZEWODU HABILITACYJNEGO.....	4
IV.3	OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO.....	5
IV.4	POPIÓŁ LOTNY JAKO SUBSTRAT W OTRZYMYWANIU ZEOLITÓW	8
	<i>POPIÓŁ LOTNY.....</i>	<i>8</i>
	<i>ZEOLITY.....</i>	<i>9</i>
	<i>ZASTOSOWANIE ADSORBENTÓW MINERALNYCH DO USUWANIA RTĘCI I GAZÓW SPALINOWYCH</i>	<i>10</i>
IV.5	KARBONIZATY WĘGLOWE JAKO ADSORBENTY DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ	18
IV.6	PODSUMOWANIE	21
IV.7	NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE	21
V.	INFORMACJE O POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘCIACH	22
V.1	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA DO DOKTORATU	22
V.2	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA PO DOKTORACIE	24
VI.	STAŻE NAUKOWE I WSPÓŁPRACA NAUKOWA	27
VII.	UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH	29
VIII.	NAGRODY.....	31
IX.	DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA.....	32
X.	INFORMACJE O DZIAŁALNOŚCI W ZAKRESIE KSZTAŁCENIA MŁODEJ KADRY	33
XI.	DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA	33
XII.	REZULTATY PUBLIKACYJNE	35

I. IMIĘ I NAZWISKO

Paweł Tomasz Baran

II. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

1. Dyplom doktora nauk technicznych; dyscyplina technologia chemiczna – 24 maja 2009 r., Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie, Wydział Paliw i Energii (obecnie Energetyki i Paliw), na podstawie rozprawy doktorskiej pt. **Sorpcja ditlenku węgla na węglach w obszarze przykrytycznym.**

Promotor: prof. AGH dr hab. Adam Nodzeński

2. Dyplom magistra inżyniera technologii chemicznej – 10 lipca 2003 r., Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie, Wydział Paliw i Energii (obecnie Energetyki i Paliw), na podstawie pracy magisterskiej pt. **Wpływ wilgotności względnej powietrza na zużycie ciepła do ogrzewania.**

Promotor: dr inż. Antoni Kukuczka

3. Studia podyplomowe: Zarządzanie bezpieczeństwem i higieną pracy (2008)

Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości, Politechnika Krakowska.

III. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU

- 2010 – obecnie

Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie

Wydział Energetyki i Paliw

stanowisko adiunkta

- 2003 – 2010

Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie

Wydział Paliw i Energii (obecnie Energetyki i Paliw)

stanowisko asystenta

IV. OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCE Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ.U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.)

Uzyskane osiągnięcie naukowe zostało przedstawione w formie cyklu 10 powiązanych tematycznie artykułów opublikowanych w latach 2015–2018, które łączy wspólna tematyka zagospodarowania odpadów jako kierunku wykorzystania ich do otrzymywania materiałów adsorpcyjnych, a następnie zastosowania uzyskanych sorbentów do usuwania zanieczyszczeń. We wszystkich 10 artykułach jestem autorem lub współautorem tematu i koncepcji badań, wykonawcą zasadniczych eksperymentów oraz brałem istotny udział w tworzeniu publikacji.

Prace te o łącznej wartości współczynnika oddziaływania (IF) – 11,726 i punktacji MNiSW 175, dotyczą problematyki ujętej tytułem: *Zagospodarowanie materiałów odpadowych w kierunku otrzymywania adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń gazowych i ciekłych*



IV.1 TYTUŁ CYKLU PUBLIKACJI

ZAGOSPODAROWANIE MATERIAŁÓW ODPADOWYCH W KIERUNKU OTRZYMYWANIA ADSORBENTÓW DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH I CIEKŁYCH

IV.2 SZCZEGÓŁOWA LISTA PUBLIKACJI DO PRZEWODU HABILITACYJNEGO

- [H1] M. Wdowin, **P. Baran**, R. Panek, K. Zarębska, W. Franus, *Possibility of Exhaust Gases Purification from Hg⁰ and CO₂ on Synthetic Zeolites from Fly Ash*, Roczn. Ochr. Śr., vol. 17, no. 2, pp. 1306–1319, 2015. (IF 0,808) [punktacja MNiSW: 15](#). Swój udział w publikacji oceniam na 40%.
- [H2] D. Czarna, **P. Baran**, P. Kunecki, R. Panek, R. Żmuda, M. Wdowin, *Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from wastewater occurring during wet FGD processes of flue gas*, J. Clean. Prod., vol. 20, pp. 2636-2645, 2017. (IF 5,651) [punktacja MNiSW: 40](#). Swój udział w publikacji oceniam na 20%.
- [H3] A. Gruszecka-Kosowska, **P. Baran**, M. Wdowin, W. Franus, *Waste dolomite powder as an adsorbent of Cd, Pb(II), and Zn from aqueous solutions*, Environ. Earth Sci., vol. 76, no. 15, 2017. (IF 1,435) [punktacja MNiSW: 5](#). Swój udział w publikacji oceniam na 30%.
- [H4] N. Czuma, **P. Baran**, W. Franus, P. Zabierowski, K. Zarębska, *Synthesis of zeolites from fly ash with the use of modified two-step hydrothermal method and preliminary SO₂ sorption tests*, Adsorpt. Sci. Technol., 2018. (0,609) [punktacja MNiSW: 15](#). Swój udział w publikacji oceniam na 40%.
- [H5] **P. Baran**, *SO₂ sorption properties of fly ash zeolite type NaA*, Przem. Chem., vol. 97, no. 12, pp. 2205-2209, 2018. (IF 0,399) [punktacja MNiSW: 15](#). Swój udział w publikacji oceniam na 100%.
- [H6] **P. Baran**, K. Zarębska, A. Kanciruk, M. Nazarko, M. Obal, *Effect of synthesis parameters on the compressive strength of geopolymers obtained from fly ashes*, Przem. Chem., vol. 96, no. 9, 2017. (IF 0,385) [punktacja MNiSW: 15](#). Swój udział w publikacji oceniam na 45%.
- [H7] **P. Baran**, K. Zarębska, N. Czuma, *Use of modified lignite for the adsorption of carbon dioxide*, Przem. Chem., vol. 94, no. 2, pp. 221–224, 2015. (IF 0,367) [punktacja MNiSW: 15](#). Swój udział w publikacji oceniam na 55%.
- [H8] **P. Baran**, K. Zarębska, N. Czuma, *CO₂ adsorption properties of char produced from brown coal impregnated with alcohol amine solutions*, Environ. Monit. Assess., vol. 188, no. 7, pp. 1–11, 2016. (IF 1,687) [punktacja MNiSW: 25](#). Swój udział w publikacji oceniam na 55%.
- [H9] **P. Baran**, M. Krzak, K. Zarębska, J. Szczurowski, W.A. Żmuda, *Adsorption of sulfur(IV) oxide on activated carbon from pyrolysis of waste tires*, Przem. Chem., vol. 95, no. 6, pp. 1164–1166, 2016. (IF 0,385) [punktacja MNiSW: 15](#). Swój udział w publikacji oceniam na 50%.
- [H10] K. Styszko, **P. Baran**, M. Sekuła, K. Zarębska, *Sorption of pharmaceuticals residues from water to char (scrap tires) impregnated with amines*, in E3S Web of Conferences, 2017, vol. 14. (IF brak) [punktacja MNiSW: 15](#). Swój udział w publikacji oceniam na 50%.

Oświadczenia o zakresie wkładu pracy w tworzenie publikacji współautorów załączono w załączniku nr 5 - Oświadczenia współautorów publikacji.

Tematyka prac stanowiących podstawę przewodu habilitacyjnego dotyczy opracowania oryginalnej preparatyki materiałów adsorpcyjnych stosowanych do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska. Celem pracy było opracowanie nowych materiałów do zastosowania w inżynierii środowiska. Cel ten realizowałem przez wytypowanie potencjalnych surowców do otrzymania tanich adsorbentów. Badania eksperymentalne miały na celu w pierwszej kolejności optymalizację procesu otrzymywania materiałów adsorpcyjnych, a w kolejnym etapie określenie możliwości usuwania zanieczyszczeń istotnych z punktu widzenia inżynierii środowiska.

IV.3 OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO

Zanieczyszczenia generowane w procesach spalania oraz procesach przemysłowych stanowią istotny problem z punktu widzenia inżynierii środowiska, natomiast coraz ostrzejsze normy prawne w zakresie emisji zanieczyszczeń są podstawą do prowadzenia badań naukowych i rozwojowych, które pomogą je rozwiązać.

Tradycyjnie polski sektor energetyczny oparty jest na spalaniu paliw kopalnych, głównie węgla kamiennego i brunatnego. Taka struktura sektora energetycznego odpowiada za bardzo dużą emisję gazów, głównie CO₂, tlenków azotu, tlenków siarki, ditlenku węgla oraz lotnych związków organicznych (LZO) a także produkcję stałych odpadów (żużel, popiół lotny). Istotnymi emitentami są również: cementownie, przemysł chemiczny i petrochemiczny a także zakłady metalurgiczne.

Ważnym problemem jest emisja ditlenku węgla. Ograniczenie jego emisji jest globalnym wyzwaniem, gdyż gaz ten uważany jest za główny czynnik powodujący ocieplenie klimatu. Kolejnym zagrożeniem jest emisja tlenków azotu i tlenków siarki, których głównym źródłem również jest energetyka. Struktura pozyskiwania energii w Polsce wskazuje, że w najbliższych latach problem emisji tych gazów będzie wciąż aktualny, gdyż zmiana struktury udziału korzystnych dla środowiska instalacji energetycznych wymaga znacznych nakładów inwestycyjnych oraz będzie rozłożona w czasie.

W ostatnich latach duży akcent położony został na zagadnienia związane z emisją rtęci. Rtęć w środowisku naturalnym występuje w śladowych ilościach, natomiast metal ten posiada zdolność włączania się w cykle przyrodnicze, co stanowi poważne zagrożenie

dla zdrowia i życia człowieka. Rozwój analityki przemysłowej pozwolił na pomiary wysokości emisji rtęci. Wg publikowanych danych, w pierwszych latach XXI wieku emisja antropogeniczna rtęci była na poziomie 1930 Mg rtęci, z czego 45% stanowiła emisja pochodząca ze spalania węgla. Rtęć zawarta w węglu, w procesie spalania w kotle, odparowuje do formy elementarnej Hg^0 , która w trakcie chłodzenia spalin, reagując z innymi produktami spalania, ulega częściowemu utlenieniu do formy Hg^{2+} , występując później w postaci tlenku, chlorku, siarczanu bądź siarczku. Ponadto część rtęci jest zaadsorbowana na powierzchni cząstek popiołu lotnego.

Poziom emisji regulowany jest przepisami prawa. Ze względu na przynależność Polski do wspólnoty Unii Europejskiej, krajowe regulacje prawne są następstwem wprowadzanych przez Parlament Europejski i Radę Europy dyrektyw. Podstawą prawną w zakresie emisji jest tak zwana Dyrektywa ws. Emisji Przemysłowych (IED)¹. Celem dyrektywy jest obniżenie wpływu wielkoskalowego przemysłu na środowisko poprzez zastosowanie najlepszych dostępnych technik tzw. BAT (Best Available Techniques). Techniki te szczegółowo określono w dokumentach technicznych sprecyzowanych dla określonych sektorów przemysłu tzw. dokumentach referencyjnych BAT, w skrócie określanych BREFami. O ile BREFy funkcjonują w porządku prawnym (krajowym i europejskim) od wielu lat, o tyle Dyrektywa IED wprowadziła dodatkowo pojęcie Konkluzji BAT. 28 kwietnia 2017 r. Komisja Europejska przyjęła Konkluzje BAT dotyczące dużych obiektów spalania (BAT dla LCP). Konkluzje zawierają restrykcyjne normy środowiskowe dla przemysłu i energetyki zostały opublikowane w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej 17 sierpnia 2017 r. Dla wielu polskich przedsiębiorstw energetycznych będzie się to wiązało z koniecznością przeprowadzenia kolejnych kosztownych inwestycji generujących ogromne nakłady finansowe związane z działaniami modernizacyjnymi i dostosowawczymi do obecnych wymagań dyrektywy IED.

Od 1 stycznia 2016 r. obowiązują zaostrzone normy emisyjne określone przez Dyrektywę 2010/75/EU (IED). Znacznym ograniczeniem muszą ulec emisje SO_2 , NO_x i pyłów, zwłaszcza z procesów spalania paliw stałych i ciekłych. Widać więc, że obecna sytuacja prawna

¹ Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r., w sprawie emisji przemysłowych - IED, (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).

związana z emisją różnego rodzaju zanieczyszczeń powinna intensyfikować badania naukowe związane z tą tematyką.

Z punktu widzenia inżynierii środowiska najważniejsze dla Polski problemy związane są w istotnej części z zanieczyszczeniami emitowanymi podczas spalania węgla. Problem emisji próbuje się rozwiązać na trzy sposoby. Po pierwsze, tam gdzie jest to możliwe, poszukuje się technologii w jak największym stopniu pozbawionych produktów ubocznych, szkodliwych dla środowiska. Po drugie, prowadzi się badania nad otrzymaniem nowych wysokoefektywnych, ale równocześnie tańszych i bardziej ekologicznych materiałów sorpcyjnych i katalitycznych dla procesów usuwania substancji niepożądanych. Trzecia droga to zagospodarowanie produktu odpadowego, jako surowca do wytwarzania produktów lub związków pośrednich o zastosowaniu przemysłowym.

W przedstawionym do oceny osiągnięciu naukowym przedyskutowałem możliwości otrzymania zeolitów z popiołów lotnych do usuwania zanieczyszczeń z sektora przemysłowego. Istotnym obszarem moich zainteresowań poza warunkami syntezy jest matematyczny opis uzyskanych danych adsorpcyjnych oraz ich interpretacja. Ponadto prace badawcze obejmowały otrzymanie adsorbentów węglowych oraz modyfikację ich powierzchni, do zastosowania ich w oczyszczaniu gazów i ścieków o specyficznym składzie.

Celem pracy było opracowanie materiałów do zastosowania w inżynierii środowiska. Cel ten zrealizowałem przez rozpoznanie sposobów syntezy i otrzymywania adsorbentów mineralnych i węglowych w powiązaniu z ich właściwościami sorpcyjnymi. Dla realizacji tego celu szczególnie istotne były:

- 1. przeprowadzenie analizy metod syntezy zeolitów pod kątem otrzymania odpowiedniego typu zeolitu;**
- 2. matematyczny opis danych adsorpcyjnych i ich interpretacja pod kątem mechanizmu adsorpcji;**
- 3. otrzymanie taniego adsorbentu węglowego na bazie naturalnego lub odpadowego prekursora, do usuwania zanieczyszczeń ze spalin i ścieków.**

IV.4 POPIÓŁ LOTNY JAKO SUBSTRAT W OTRZYMYWANIU ZEOLITÓW

W koncepcji przedstawionego do oceny osiągnięcia naukowego (cykl publikacji H1 – H10 wg spisu w IV.2.), wyróżnić można dwa obszary. Pierwszy dotyczy możliwości zagospodarowania popiołu lotnego jako potencjalnego surowca do otrzymania adsorbentów nieorganicznych. Drugi obszar podejmuje tematykę adsorbentów węglowych. Obydwa obszary, w których otrzymano adsorbenty, powiązane są z potencjalnym użyciem ich w celu ograniczenia emisji zanieczyszczeń.

POPIÓŁ LOTNY

Popiół lotny zgodnie z normą PN-EN 450-1:2009 to „drobno uziarniony pył, składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, otrzymywany przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale lub bez udziału materiałów współspalanych, wykazujących właściwości pucolanowe i zawierający przede wszystkim SiO_2 i Al_2O_3 , przy czym zawartość reaktywnego SiO_2 określona i opisana w EN 197-1, wynosi co najmniej 25% masy”. Popioły lotne wychwytywane są z ciągu spalinowego poprzez odpylanie gazów odlotowych. Do czołowych metod odpylania zaliczyć można elektrofiltry, filtry tkaninowe oraz mokre odpylanie. Na formowanie i skład popiołu lotnego wpływa znaczna ilość czynników takich jak rodzaj stosowanego węgla, użyta technologia spalania, rodzaj kotła, droga, którą przebywają pyły w ciągu spalinowym czy rodzaj stosowanego procesu odsiarczania spalin². Popioły lotne pochodzące ze spalania węgla w kotłach fluidalnych, zarówno te z węgla brunatnego, jak i kamiennego, w porównaniu z popiołami pochodzącymi z palenisk pyłowych, wykazują niski stopień spieczenia, składając się z ziaren o nieregularnym kształcie o rozwiniętej powierzchni właściwej, wykazują dużą porowatość otwartą, powodującą wzrost ich wodożądności, nie zawierają fazy szklistej³⁴.

² Szponder, D.K. (2012) *Badania wybranych właściwości popiołów lotnych z zastosowaniem analizy obrazu*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica.

³ Pyssa, J. (2005) *Odpady z energetyki – przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 21(3), pp. 83-92.

⁴ Zapotoczna-Sytek, G., Łaskawiec, K., Gębarowski, P., Małolepszy, J., Szymczak, J. (2013) *Popioły lotne nowej generacji do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. Wydawnictwo Instytut Śląski Sp. z o.o.

W Polsce do głównych kierunków zagospodarowania popiołów lotnych można zaliczyć ich użytkowanie w przemyśle budowlanym – szacunkowo określa się udział tej branży w użytkowaniu popiołów na około 55–57%⁵, w górnictwie czy jako surowiec budownictwie drogowym. Istnieje również szereg możliwości zastosowania popiołów lotnych w innych dziedzinach tj. nawóz do gleb, katalizatory, stanowią możliwe źródło odzysku cenosfer, niespalonego węgla, cząstek o charakterze magnetycznym oraz cennych metali takich jak german, gal, wanad, tytan i glin⁶. Możliwe jest również zastosowanie popiołów lotnych jako sorbentów zarówno z fazy gazowej jak i ciekłej⁷.

ZEOLITY

Zeolity są to stałe struktury krystaliczne składające się z krzemu, glinu i tlenu, które układają się w trójwymiarową sieć tetraedrów AlO_4 i SiO_4 połączonych wspólnym atomem tlenu, tworząc powtarzające się pory i kanały. W porach i kanałach możliwe jest osadzanie się cząsteczek wody oraz kationów balansujących negatywny ładunek sieci (každorazowe zastąpienie jonu Si^{4+} przez Al^{3+} generuje niezbilansowany ładunek ujemny). Kationy obecne w sieci są mobilne i mogą być wymieniane na inne kationy. Podstawowe jednostki tworzące szkielet zeolitu to pierwszorzędowe elementy sieci krystalicznej zeolitów tzw. PBU (ang. Primary Building Units). Są to tetraedry SiO_4 oraz AlO_4 , które połączone są ze sobą za pomocą wspólnych atomów tlenu. Stosunek Si/Al jest niezwykle ważnym parametrem stosowanym przy omawianiu zeolitów. Dostarcza informacji o strukturze, ilości kationów, determinuje własności powierzchniowe (hydrofobowość, kwasowość), wpływa na właściwości adsorpcyjne, jonowwymienne i katalityczne⁸. Zeolity są to stabilne stałe substancje, generalnie odporne na działanie podwyższonej temperatury i ciśnienia, nierozpuszczalne w wodzie, nie ulegające utlenieniu w powietrzu. Uważa się, że jako

⁵ Galos, K., Uliasz-Bocheńczyk, A. (2005) *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management, 21(1), pp. 23-42.

⁶ Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q. Xia, M.S., Xi, Y.Q. (2015) *A comprehensive review on the applications of coal fly ash*, Earth-Science Reviews, 141, pp. 105-121.

⁷ Ahmaruzzaman, M. (2010) *A review on the utilization of fly ash*, Progress in Energy and Combustion Science, 36(3), pp. 327-363.

⁸ Daramola, M.O., Aransiola, E.F. and Ojumu, T.V. (2012) *Potential applications of zeolite membranes in reaction coupling separation processes*, Materials, 5(11), pp. 2101-2136.

materiały niereaktywne i składające się z substancji występujących naturalnie, nie mają negatywnego wpływu na środowisko⁹.

Najbardziej interesujące właściwości zeolitów są związane z ich budową bazującą na istnieniu otwartej struktury kanałów i porów. Wielkość komór pozwala na wychwytywanie w strukturze cząsteczek o konkretnych rozmiarach, skąd bierze się inna nazwa zeolitów - sita molekularne. Dodatkowo cechą tych materiałów jest zdolność do odwracalnej hydratacji. Możliwości zastosowania zeolitów wynikające z ich właściwości są bardzo szerokie, znajdując przeznaczenie zarówno w przemyśle, jak i codziennym życiu. Ich główna funkcjonalność związana jest z unikatowymi właściwościami jonowo sorpcyjnymi, katalitycznymi, sitowo-molekularnymi i sorpcyjnymi. Do dziedzin zastosowania zeolitów można zaliczyć: rolnictwo, medycynę, technologię chemiczną (np. do odsiarczania gazu, rafinacji ropy), inżynierię środowiska (usuwanie amoniaku, metali ciężkich z wody i ścieków), separację/adsorpcję gazów, usuwanie radionuklidów ze ścieków¹⁰. Dodatkowo znajdują zastosowanie w procesach osuszania powietrza czy hodowli zwierząt.

ZASTOSOWANIE ADSORBENTÓW MINERALNYCH DO USUWANIA RTĘCI I GAZÓW SPALINOWYCH

Publikacja [H1] i [H2] jest efektem mojej współpracy z Instytutem Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN oraz Politechniką Lubelską. Celem pracy była synteza zeolitów z popiołów lotnych i następnie jego modyfikacja, a kolejno przebadanie jako potencjalnych adsorbentów względem ditlenku węgla i par metalicznej rtęci. Do syntezy użyto popiołu lotnego klasy F powstałego ze spalania węgla kamiennego. Zaproponowana synteza pozwoliła uzyskać w reakcji hydrotermalnej zeolit typu Na-X. Część otrzymanego zeolitu została zmodyfikowana poprzez wymianę jonową i wprowadzenie do struktury srebra, w wyniku czego otrzymano zeolit Ag-X. Próbkę została szczegółowo przebadane pod kątem mineralogicznym i teksturalnym, z wykorzystaniem technik instrumentalnych (XRD, SEM-EDS) i adsorpcyjnych (niskotemperaturowa adsorpcja azotu). Istotnym elementem pracy były badania sorpcyjne. Analiza izoterm adsorpcji azotu wykazała, że obie próbki cechują się

⁹ Suresh, S., Sundaramoorthy, S. (2014) *Green Chemical Engineering: An Introduction to Catalysis, Kinetics, and Chemical Processes*. CRC Press Textbook.

¹⁰ Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L., Franus, W. (2014) The conversion technology of fly ash into zeolites, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(6), pp. 1217-1223.

dominującym udziałem porów w zakresie mezo (ok. 50%), a mikroporowatość stanowiła nieco powyżej 30% całkowitej porowatości. Wprowadzenie do struktury srebra nieznacznie obniżyło powierzchnię właściwą otrzymanej próbki. Pod względem teksturalnym próbki nie wykazywały znaczących różnic. Badania izoterm adsorpcji ditlenku węgla potwierdziły wyniki otrzymane z azotu. Chłonność sorpcyjna zolitu Na-X była nieznacznie wyższa w porównaniu do próbki z wprowadzonym srebrem. Zastosowanie równania Dubinina i Raduszkiewicza dla formalnego opisu danych eksperymentalnych doprowadziło do określenia powierzchni właściwej na poziomie $300 \text{ m}^2/\text{g}$ przy objętości mikroporów rzędu $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Mając na uwadze, że synteza nie przebiega ze 100% wydajnością przereagowania popiołu w zeolit, parametry otrzymanych zeolitów były na bardzo dobrym poziomie. Zróznicowanie próbek pojawiło się po wykonaniu badań sorpcji par rtęci. Eksperyment prowadzono w przepływie par rtęci w strumieniu azotu przez kolumnę zawierającą sorbent. Mierzony czas przebiecia rtęci przez kolumnę dla zeolitu Na-X wyniósł zaledwie 2 min. W przypadku zeolitu Ag-X czas ten wzrósł do nieco ponad 13 000 min. Stwierdziłem, że o tak znacznych różnicach w chłonności sorpcyjnej nie mogą decydować jedynie właściwości molekularno-sitowe, a istotny wpływ musi odgrywać odmienny rodzaj oddziaływań. Wprowadzenie do sieci zeolitu srebra najprawdopodobniej wpływa na znaczny wzrost udziału oddziaływań specyficznych, czyli oddziaływań spowodowanych specjalnym rozłożeniem gęstości elektronów zewnętrznych. Tak silne zagęszczenie ujemnych i dodatnich ładunków elektrycznych generuje pojawienie się silnych centrów adsorpcyjnych o elektrostatycznym charakterze, a to może w efekcie wpływać na formowanie się amalgamatu. Porównanie wyników dla zeolitu Ag-X, z wynikami sorpcyjnymi na handlowym węglu aktywnym aktywowanym bromem wykazało pięciokrotnie wyższą skuteczność adsorbentu nieorganicznego. Wykazano więc istotny wpływ modyfikacji srebrem na skuteczność usuwania par rtęci przy zachowaniu parametrów sorpcyjnych względem ditlenku węgla.

Rtęć emitowana w wyniku spalania paliw kopalnych występuje w formie elementarnej Hg^0 . Jednak w wyniku chłodzenia się gazów w ciągu spalinowym część rtęci może ulec utlenieniu w obecności związków halogenowych, np. chlorowodoru. Pewna ilość utlenionej rtęci może zasorbować się na cząstkach węgla obecnych w spalinach, które kolejno usuwane są w elektrofiltrach lub filtrach tkaninowych. Pozostała w spalinach forma

utlenionej rtęci może być usunięta przez system odsiarczania spalin (FGD - Flue Gas Desulfurization), a część zostaje uwolniona do atmosfery wraz ze spalinami¹¹. Obecnie stosowane mokre metody odsiarczania cechują się wysoką skutecznością. Nie będą one skuteczne przy usuwaniu rtęci elementarnej, ze względu na bardzo niską rozpuszczalność w mokrej zawieszynie FGD, jednak wykazują efektywność w usuwaniu formy utlenionej. Można więc stwierdzić, że metoda mokrego odsiarczania spalin stanowi pośrednią metodę usuwania utlenionej formy rtęci. Ta jednak przechodzi następnie do ścieków i poszukuje się rozwiązań usunięcia jej z nich. Jest to o tyle istotne, że związki kompleksowe siarki mogą również powodować chemiczną redukcję jonów rtęci do siarki elementarnej, co będzie przyczyną reemisji rtęci do ścieków¹². Problem usuwania utlenionej formy rtęci został podjęty w pracy [H2]. Jako adsorbenty użyto zsyntezowane z popiołu lotnego zeolity typu Na-A i Na-X, zmodyfikowaną formę zeolitu Ag-X (wykazującego wysoką skuteczność usuwania par metalicznej rtęci [H1]) oraz komercyjne zeolity 13X i 4A. Parametry teksturalne wytypowanych do badań adsorbentów były zróżnicowane. Najniższą powierzchnią właściwą charakteryzował się zeolit Na-A (40 m²/g), kolejno Na-X i Ag-X na poziomie 200-250 m²/g, przy najwyższych powierzchniach właściwych zeolitów komercyjnych na poziomie 600 m²/g. Do badań sorpcyjnych przygotowano monokationowe roztwory o różnym stężeniu jonów Hg²⁺. Dodatkowo zbadano również roztwór ścieku powstałego w wyniku odsiarczania na mokro, pochodzący z elektrowni spalającej węgiel brunatny w kotle pyłowym. Sorpcja w roztworze zachodziła przez 1h przy ustabilizowanym pH na poziomie 5-6. Stężenie jonów przed i po adsorpcji oraz analizę użytego do badań ścieku analizowano spektrometrem ICP-MS. Otrzymane izotermy opisano modelami izoterm adsorpcji Langmuira, Freundlicha i Temkina. Formalny opis izoterm pozwolił na wyznaczenie stałych charakterystycznych równań. W przypadku równania izoterm Langmuira wyznaczona pojemność monowarstwy wydaje się jednak mało wiarygodna. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla izoterm adsorpcji Freundlicha. Otrzymane wyniki dla wszystkich układów adsorpcyjnych pokazują skuteczność

¹¹ Chothani, C., Hurley, P. (2014) *Single Scrubber Additive for Mercury and Heavy Metal Sequestration*, Power Plant Air Pollution Mega Symposium, pp. 93.

¹² Miller, C.E., Feeley, T.J., Aljoe, W., Lani, B.W., Schroeder, K.T., Kairies, C., McNemar, A.T., Jones, A.P., Murphy, J.T. (2006) *Mercury Capture and Fate Using Wet FGD at Coal -Fired Power Plants*, DOE/NETL Mercury and Wet FGD R&D, August, pp. 1-3.

usuwania jonów rtęci na poziomie 90%. W przypadku użytego do badań ścieku uzyskano jeszcze lepszy wynik. Skuteczność usuwania rtęci była równa 99%. Otrzymane wyniki są bardzo obiecujące. Stwierdzono, że ilości rtęci obecne w ściekach po mokrym odsiarczaniu można z powodzeniem usunąć, wykorzystując zeolity z popiołów lotnych. Nie wykazano wpływu srebra na skuteczność usuwania jonów rtęci. Również typ zeolitu nie wykazuje selektywności względem jonów Hg^{2+} , gdyż zarówno Na-X jak i Na-A cechował się podobną ilością usuniętej rtęci. Jednoznacznie można więc stwierdzić, że zastosowanie zeolitów z popiołów lotnych daje zakładom energetycznym możliwość sprostania wymaganiom dyrektywy IED, a możliwość wykorzystania popiołów lotnych do produkcji zeolitów wpisuje się w koncepcję gospodarki obiegu zamkniętego.

Wobec wciąż rosnących ograniczeń emisji generowane są koszty inwestycyjne mające na celu sprostanie nowym obostrzeniom. Dlatego poszukiwanie tanich i równocześnie odpowiednio skutecznych adsorbentów jest wysoce uzasadnione. W pracy [H3] podjęto temat możliwości zastosowania pyłu dolomitowego jako potencjalnego sorbentu dla metali ciężkich. Adsorpcja jonów metali ciężkich nie jest tematem nowym. Jako że pył dolomitowy ze względu na bardzo drobny rozmiar cząstek jest niewygodny w przechowywaniu, stąd też poszukuje się obszarów jego zagospodarowania. Do badań wykorzystano pył dolomitowy, który jest odpadem powstającym w procesie mechanicznego odpylania kruszyw dolomitowych, wykorzystywanych do celów budowlanych i drogowych.

Eksperyment sorpcyjny wykonano dla jonów kadmu, ołowiu i cynku. Wykonano izotermy adsorpcji z roztworów zawierających pojedyncze jony oraz z mieszaniny wszystkich trzech składników. Eksperyment prowadzono przy ustalonym $pH=3$. Stężenia jonów analizowane były przy użyciu absorpcyjnej spektrometrii atomowej AAS. Zmierzono izotermy adsorpcji, a równocześnie określono wpływ czasu na skuteczność usuwania jonów. Wyniki eksperymentalne zostały opisane przy użyciu formalizmów Langmuira, Freundlicha, Temkina oraz Dubinina i Raduszkiewicza. W przypadku adsorpcji pojedynczych jonów skuteczność usuwania była niemal stuprocentowa dla wszystkich zaproponowanych dawek sorbentu. Wyznaczone kinetyki pokazały także wysoką skuteczność pyłu już po 45 min. kontaktu z roztworem. W przypadku adsorpcji mieszaniny jonów pył dolomitowy wykazywał selektywność względem jonów ołowiu. Stopień usunięcia tego jonu dla wszystkich zastosowanych dawek sorbentu był maksymalnie wysoki. W przypadku jonów cynku i kadmu stopień usunięcia osiągnął niespełna 50% dla najniższej dawki sorbentu, a co zaskakujące, był

jeszcze niższy gdy użyta masa sorbentu wzrastała. Powody takiego zachowania nie są do końca jasne. Przeanalizowano skład wody, w której wcześniej umieszczono 2 g pyłu dolomitowego. Po analizie AAS stwierdzono obecność jonów wapnia, potasu i magnezu i znacznie mniejsze ilości innych jonów, jednak ich ilość nie przekroczyła dopuszczalnych norm określonych w polskich przepisach¹³. Podjęta próba teoretycznego opisu izoterm adsorpcji wykazała, że możliwe jest to jedynie dla wyników adsorpcji z mieszanin, a najlepsze dopasowanie obserwuje się dla izoterm adsorpcji Freundlicha. Rozważając mechanizm usuwania poszczególnych jonów, zastosowane formalizmy adsorpcji nie mogą dać jednoznacznej odpowiedzi, czy mamy do czynienia ze zjawiskiem natury fizycznej czy też chemisorpcją. W przypadku badanych w pracy układach adsorpcyjnych stężenia adsorbowanych jonów są na bardzo niskim poziomie. Dodatkowo w przypadku pyłu dolomitowego trudno mówić o porowatym adsorbencie. Wyliczona powierzchnia właściwa z izoterm adsorpcji azotu nie jest pochodną obecności porów (mikro-, mezo lub makro-), a jedynie wielkości rozdrobnienia (im drobniejsze rozdrobnienie, tym powierzchnia 1 g adsorbentu będzie większa). Jednak wydaje się, że ocena charakteru oddziaływań jon-adsorbent może być przeprowadzona w oparciu o wyniki adsorpcyjne uzyskane dla mieszaniny jonów. Bo o ile w przypadku adsorpcji pojedynczych jonów mamy do czynienia z praktycznie całym usunięciem danego jonu, co może mieć miejsce zarówno w przypadku adsorpcji chemicznej jak i fizycznej, o tyle w przypadku mieszaniny możemy zauważyć pewną prawidłowość związaną z położeniem metali w szeregu napięciowym. Cynk posiada potencjał najbardziej ujemny, a najwyżej z badanych metali w szeregu napięciowym położony jest ołów. Jak wiadomo, jony metali o wyższym potencjale standardowym łatwiej ulegają redukcji. Analizując wyniki adsorpcji mieszaniny, stwierdzono że, najlepiej usuwanym był ołów, potem kadm a najłabiej cynk. Interpretacja pod kątem położenia w szeregu napięciowym, biorąc pod uwagę wnioski wynikające z położenia w tym szeregu, pozwala postawić tezę, że ma miejsce chemiczny charakter adsorpcji na powierzchni pyłu dolomitowego.

¹³ Dz.U. 2014 poz. 1800. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

W pracy dokonano również porównania właściwości zastosowanego pyłu dolomitowego, odnosząc go do innych przebadanych sorbentów. Porównanie wygląda bardzo korzystnie. Trzeba również podkreślić, że w Polsce pył dolomitowy nie był rozważany w kategoriach zastosowania go jako sorbent, stąd otrzymane wyniki pokazują duży potencjał możliwości zagospodarowania tego odpadu.

Prace [H4] i [H5] podejmują temat zastosowania zeolitów z popiołów lotnych do usuwania ditlenku siarki. Badania nad pochłanianiem tego gazu są istotne z punktu widzenia jego obecności w spalinach, stanowią jednak problem aparaturowy ze względu na wysoką korozyjność tego gazu.

Zeolity w zależności od typu cechują się różną budową, a jedną z zasadniczych różnic jest rozmiar okna, który określa jego możliwości sitowo-molekularne. Syntezowanie określonych typów zeolitów z popiołów lotnych uwarunkowane jest wieloma czynnikami, a jednym z istotniejszych jest skład popiołu, który może być różny w zależności od rodzaju spalanego węgla oraz kotła w którym odbywa się spalanie. Spośród wielu metod syntezy zeolitów, metoda hydrotermalna wydaje się być najbardziej uzasadniona ekonomicznie. Zaletą metody jest jej stosunkowo duża uniwersalność pozwalająca na otrzymywanie zeolitów różnych typów. Pewną wadą metody jest produkcja ciekłej pozostałości, z reguły silnie alkalicznej. Można by wręcz postawić tezę, że przerabiając odpad, jakim jest popiół, produkuje się kolejny odpad, jakim są silnie alkaliczne ścieki. Praca [H4] w swoim celu podejmuje próbę zaprzeczenia tej tezie poprzez propozycję zmodyfikowanej metody syntezy dwustopniowej. Klasyczna metoda dwustopniowa zakłada prowadzenie syntezy w dwóch powtarzających się etapach. Tego typu podejście pozwala uzyskać zeolity z większą wydajnością. Formułując procedurę zmodyfikowanej syntezy dwustopniowej, postawiono tezę, że możliwe jest wykorzystanie roztworu po syntezie hydrotermalnej (który jest wzbogacony w krzem i glin) do reakcji hydrotermalnych, eliminując w ten sposób używanie każdorazowo nowego roztworu NaOH. Syntezy wykonano dla dwóch popiołów. Aby zintensyfikować proces roztwarzania krzemu i glinu zawartego w próbce popiołu, zastosowano również dezintegrator ultradźwiękowy. Przeprowadzono sześć syntez, w wyniku których w każdej uzyskano mieszaniny zeolitów typu Na-P1 i sodalitu. Analiza składu roztworów użytych do reakcji hydrotermalnej wykazała brak wpływu stężenia glinu i krzemu na typ otrzymanego

zeolitu. W każdym z użytych roztworów stosunek Si/Al był różny, a w każdej syntezie uzyskano te same typy zeolitów.

Następnie wytypowano dwie próbki i przeprowadzono badania sorpcyjne metodą wagową w zakresie ciśnienia do 1 bar. Procedura pomiarowa miała na celu określenie odwracalności procesu, który będzie miarą możliwości zregenerowania adsorbentu. Pomiar izotermy adsorpcji wykonano w trzech cyklach, gdzie każdorazowo w ostatnim punkcie izotermy układ odgazowywano do próżni i rozpoczynano kolejny pomiar. Otrzymane wyniki pokazały, że po pierwszym cyklu adsorpcji kolejne wartości izotermy ulegają obniżeniu, by w trzecim cyklu pozostawać na podobnym poziomie. Tego typu zachowanie układu świadczy, że część ditlenku siarki nie uległa desorpcji, więc albo pozostała w kanałach zeolitów, a niewystarczający czas odgazowywania nie pozwolił w pełni zdesorbować całości SO₂, lub też część została trwale połączona z adsorbentem poprzez mechanizm chemisorpcji. Wykonano również izotermy adsorpcji SO₂ na czystym popiele. Otrzymana izoterma była na poziomie błędu pomiarowego, co potwierdziło, że balast znajdujący się w próbce, będący efektem niepełnego stopnia przereagowania popiołu w zeolit, nie bierze udziału w pochłanianiu gazu ani nie reaguje z nim.

W pracy [H5] wykonano pomiary izoterm adsorpcji SO₂ również w 3 cyklach sorpcja/desorpcja. Celem eksperymentu było określenie wpływu przygotowania adsorbentu na wielkość adsorpcji. Na potrzeby tak zaprojektowanego doświadczenia z popiołu klasy F otrzymano zeolit typu Na-A. Na podstawie dyfraktogramu oszacowano stopień konwersji, który wyniósł ok. 15%. Kolejno, jedną z próbek poddano dodatkowemu suszeniu próżniowemu w podwyższonej temperaturze. Tak otrzymane próbki poddane zostały badaniom adsorpcyjnym. Zmierzono cykle adsorpcyjne na próbkach wstępnie osuszonych oraz poddanych głębszemu osuszaniu. Trzeci eksperyment wykonano dla próbki wstępnie osuszonej i odgazowanej, gdzie kolejno wprowadzono do układu parę wodną pod ciśnieniem pary nasyconej, a następnie zmierzono izotermę adsorpcji. Zachowanie się układu w 3 cyklach pomiarowych było analogiczne jak wykazano w pracy [H4]. Po pierwszym cyklu adsorpcyjnym nastąpiło obniżenie chłonności i pozostała ona na podobnym poziomie w cyklu trzecim. Najwyższą chłonnością cechowała się próbka suszona pod próżnią w podwyższonej temperaturze, co jest konsekwencją całkowitej desorpcji zaadsorbowanych w niej składników. Najniższą chłonnością wykazała się próbka wstępnie suszona. Interesujące okazały się wyniki adsorpcji na próbce nasyconej parą wodną. Stwierdzono, że wartość

chłonności sorpcyjnej względem SO_2 jest zbliżona do wartości otrzymanej dla próbki poddanej głębszemu osuszaniu podczas przygotowania. W gazach spalinowych para wodna jest istotnym składnikiem, więc otrzymane w pracy wyniki podkreślają możliwości aplikacyjne zeolitów dla eliminacji SO_2 ze spalin. Należy również podkreślić, że wielkości chłonności sorpcyjnej zeolitów względem SO_2 są na względnie wysokim poziomie i mimo obniżenia adsorpcji po pierwszym cyklu, w kolejnych wykazują odwracalność. Nie należy zapominać, że izotermy wykonywano względem czystego SO_2 , natomiast w spalinach stężenie tego gazu będzie na wiele niższym poziomie. Pokazuje to więc duży potencjał otrzymanych materiałów w kontekście ich aplikacyjnego zastosowania.

Praca [H6] pokazuje inny sposób zagospodarowania popiołu lotnego. Skład chemiczny popiołu wskazuje na możliwość otrzymania z nich geopolimerów. Geopolimery to nieorganiczne polimery cechujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi i fizykochemicznymi. W pracy przeanalizowano właściwości wytrzymałościowe próbek geopolimerów otrzymanych z popiołu pochodzącego ze spalania węgla brunatnego. Wybór popiołu nie był przypadkowy. Próby otrzymania z niego zeolitów skończyły się niepowodzeniem, więc podjąłem próbę zagospodarowania go w inny sposób. Literatura wskazuje również, że parametry wytrzymałościowe geopolimerów otrzymanych z popiołów z węgla brunatnego są gorsze niż te, otrzymane z popiołów klasy F. Wynika to w dużej mierze z wysokiej zawartości tlenku wapnia. W ramach badań podano analizie wpływ ilości składników syntezy na właściwości mechaniczne otrzymanych produktów. W drugim etapie popiół poddano modyfikacji, która polegała na usunięciu pozostałości węgla w popiele i/lub usunięciu cząstek o charakterze ferromagnetycznym. Pierwszy etap pozwolił na wybranie odpowiedniej procedury syntezy. Otrzymana próbka cechowała się wytrzymałością na ściskanie ok 5 MPa. Wykazano również, że usunięcie cząstek o charakterze ferromagnetycznym niemal dwukrotnie podnosi wytrzymałość na ściskanie oraz podatność na odkształcenia. Otrzymane wartości nie dają możliwości zastosowania geopolimeru z popiołu po węglu brunatnym jako substytutu betonu konstrukcyjnego. Natomiast jest możliwość wykorzystania go w innych obszarach budowlanych jako wylewki, posadzki, materiały konstrukcyjne o niższej wytrzymałości.

Przeprowadzone badania wskazują również szerszy aspekt dla zakładów energetycznych, pokazujący możliwości skojarzenia różnych procesów. Skojarzenie polegać może

na wytworzeniu zeolitów z popiołów lotnych do usuwania zanieczyszczeń ciekłych i gazowych, a kolejno możliwości wykorzystania wysoce alkalicznej pozostałości po produkcji zeolitów do produkcji geopolimerów z popiołów lotnych.

IV.5 KARBONIZATY WĘGLOWE JAKO ADSORBENTY DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ

Adsorbenty węglowe są materiałami o szerokim spektrum zastosowań. W inżynierii środowiska to materiały wykorzystywane w oczyszczaniu wód i ścieków oraz gazów. W pracach [H7] i [H8] postawiono cel wytworzenia taniego adsorbentu na bazie węgla brunatnego, który kolejno poddano modyfikacji. Modyfikacja polegała na naniesieniu na powierzchnie amin alkoholowych: monoetanolaminy (MEA), dietanolaminy (DEA) i trietanolaminy (TEA). Aminy te stosowane są procesach technologicznych jako cieczy absorpcyjne do wychwytywania ditlenku węgla. Najpowszechniej stosowany jest wodny roztwór MEA z powodu dużej szybkości reakcji oraz niskiej ceny. Jednak stosowanie amin wiąże się niestety z nakładami energetycznymi potrzebnymi na regenerację, a dodatkowo aminy są także korozyjne. Inną wadą jest tworzenie w reakcji z ditlenkiem siarki stabilnych termicznie soli, co degraduje część adsorbentu poprzez brak możliwości pełnej jego regeneracji.

Stwierdziłem, że aby nanieść na powierzchnie adsorbentu zaproponowane aminy, najkorzystniej byłoby użyć adsorbentu o porach w zakresie mezoporów (2-50 nm wg IUPAC). Otrzymywanie węgla aktywnego w klasycznej metodzie obejmuje dwa etapy: karbonizację, podczas której następuje utworzenie pierwotnej struktury porowatej, a następnie aktywację, podczas której rozwijana jest struktura porowata. Wytypowany węgiel brunatny w swojej naturze posiada otwartą strukturę porowatą o dominującym udziale makroporów¹⁴, dlatego też można było pominąć etap karbonizacji i wykonano jedynie etap aktywacji z użyciem ditlenku węgla, zmieniając czas i temperaturę aktywacji. Na tak otrzymane karbonizaty naniesiono z roztworu wytypowane aminy. Przygotowane próbki zostały scharakteryzowane densymetrycznie i teksturalnie. Etap aktywacji w temperaturze 850°C spowodował rozwinięcie powierzchni do poziomu od 360 m²/g, a wydłużenie czasu aktywacji w wyższej

¹⁴ Baran, P., Zarebska, K., Nodzeński, A. (2014) *Energy aspects of CO₂ sorption in the context of sequestration in coal deposits*, J. Earth Sci., 25(4), pp. 719–726.

temperaturze ją nieznacznie obniżyło. Naniesienie amin obniżyło powierzchnię właściwą zmodyfikowanych próbek, najwięcej, bo niemal dwukrotnie dla próbek z naniesionymi aminami TEA. Wyznaczone izotermy adsorpcji ditlenku węgla na badanych próbkach wykazały, że najwyższą wartością cechowały się próbki niepoddane impregnacji.

Spośród impregnowanych próbek najniższą chłonnością sorpcyjną cechowały się próbki impregnowane MEA. W przypadku próbek impregnowanych dwu- i trzyczęściową aminą obniżenie było nieco mniejsze, natomiast w przypadku wszystkich impregnowanych próbek było to efektem blokowania porów przez naniesioną aminę. Znaczne różnice w wyliczonej powierzchni właściwej z izotermy azotu i ditlenku węgla wskazują na zmianę mechanizmu lokowania CO₂. Wyższa chłonność sorpcyjna próbek impregnowanych DEA i TEA w porównaniu do MEA wynika z oddziaływań specyficznych, wskazuje na to, że grupy aminowe odgrywają istotną rolę w pochłanianiu CO₂. Otrzymane adsorbenty wykazują wysoką chłonność sorpcyjną względem CO₂. W prosty sposób otrzymano adsorbent o względnie wysokiej chłonności sorpcyjnej względem ditlenku węgla. Próbki impregnowane aminami posiadały niższą chłonność sorpcyjną, ale odmienny mechanizm lokowania CO₂, co może być istotne w przypadku adsorpcji z mieszanin. Duży potencjał może wykazywać próbka impregnowana aminą trzyczęściową, gdyż grupy aminowe mogą stanowić centra sorpcji również dla polarnej cząsteczki wody, obecnej w postaci pary w spalinach.

W pracach [H9] i [H10] analizowałem możliwości adsorpcyjne karbonizatu otrzymanego z pozostałości pirolizy opon samochodowych. Produkcja opon z roku na rok wzrasta, a zużyte opony zaczynają stanowić poważny problem ekologiczny. Jedną z metod utylizacji opon jest niskotemperaturowa piroliza, podczas której powstaje: frakcja gazowa będąca w dużej mierze mieszaniną związków aromatycznych, frakcja olejowa oraz stała pozostałość, zawierająca ok. 80% węgla pierwiastkowego. Stała pozostałość zawiera w sobie również pewne ilości siarki oraz cynku, dodawanych do opon na potrzeby procesu wulkanizacji. Stały produkt niskotemperaturowej pirolizy poddano procesowi aktywacji ditlenkiem węgla przez 15 minut w dwóch temperaturach. Wykonana charakterystyka struktury porowatej wykazała, że niższa temperatura aktywacji niewiele zmienia rozwinięcie powierzchni, natomiast w wyższej zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej o ok. 80% w stosunku do wyjściowej próbki. Analiza rozkładu porów metodą BJH wskazała na dominujący udział mezoporów. Wykonane badania izoterm adsorpcji ditlenku siarki metodą wagową w zakresie niskiego ciśnienia pokazały duży potencjał otrzymanych

adsorbentów. Analiza literaturowa pokazuje, że adsorbenty cechujące się znacznie wyższą powierzchnią właściwą są w stanie usunąć mniejsze wartości ditlenku siarki, w porównaniu do badanych karbonizatów z opon. Stwierdziłem, że za podwyższoną wartość chłonności sorpcyjnej odpowiada tlenek cynku, którego stężenie w produkcie po pirolizie sięga 15%.

Aktywowany karbonizat z opon samochodowych został również przetestowany jako potencjalny sorbent farmaceutyków obecnych w ściekach [H10]. Występowanie farmaceutyków w wodzie i ściekach nabiera w ostatnim czasie dużego znaczenia. Do niedawna zanieczyszczenia te nie były w ogóle analizowane. Najpowszechniej występującymi w środowisku farmaceutykami są niesteroidowe leki przeciwzapalne, paracetamol, antybiotyki, leki hipolipemiczne, środki hormonalne, beta-blokery, leki psychotropowe oraz kofeina. Wydalane przez człowieka substancje aktywne trafiają do ścieków komunalnych, lecz procesy miejskich oczyszczalni ścieków nie są przystosowane do usuwania tych związków z wody, zatem są one później obecne w wodzie pitnej, co stwarza niebezpieczeństwo dla zdrowia ludzi. Zawartość farmaceutyków w wodach ściekowych, w postaci substancji macierzystych i ich metabolitów, wykazuje znaczną zmienność, zależną przede wszystkim od ładunku pierwotnego leków oraz od pory roku, gdzie wpływ na degradację substancji chemicznych ma temperatura i światło słoneczne.

Jako potencjalny adsorbent zaproponowałem aktywowany karbonizat z opon samochodowych. Cechował się on dużym udziałem mezoporów, co dało podstawę do impregnacji powierzchni wytypowanymi substancjami. Jako impregnaty zaproponowałem monoetylenoaminę (MEA), dietanoloaminę (DEA) oraz polietylenoiminę (PEI). Wprowadzenie na powierzchnię cząsteczek o budowie polarnej motywowane było potrzebą wprowadzenia polarnych centrów, które umożliwią adsorpcję również polarnych pozostałości farmaceutyków. W wyniku impregnacji powierzchnia właściwa uległa obniżeniu połowę dla MEA i PEI i niemal 3 krotnie dla DEA. Badania adsorpcji pokazały, że impregnacja znacznie podnosi możliwości usuwania farmaceutyków z wody, a najlepszymi właściwościami cechował się karbonizat impregnowany PEI. Najlepsze możliwości usuwania pozostałości farmaceutyków posiadał karbonizat surowy.

IV.6 PODSUMOWANIE

Od początku pracy naukowej zajmuję się badaniami sorpcyjnymi ściśle powiązаныmi z ochroną środowiska. Moją wiedzę z zakresu zjawisk powierzchniowych i badania adsorbentów postanowiłem w ostatnich latach rozszerzyć o ich otrzymywanie z produktów odpadowych, których odpowiednie zagospodarowanie będzie stanowiło korzyść dla środowiska. W swoich pracach wykazałem możliwości zastosowania popiołu lotnego dla potrzeb inżynierii środowiska. Coraz bardziej zaostrzane normy emisyjne wymuszają poszukiwanie metod i materiałów dla efektywnego oczyszczania gazów odlotowych i ścieków. Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że odpowiednio poprowadzona preparatyka i modyfikacja pozwala na uzyskanie niewielkim kosztem cennych materiałów adsorpcyjnych.

Podsumowując obszar badań adsorbentów węglowych: wykazałem, że w stosunkowo prosty sposób można wytworzyć adsorbenty o dobrych właściwościach w usuwaniu zanieczyszczeń przemysłowych i farmaceutycznych.

W dobie zmieniających się przepisów można oczekiwać, że proponowane układy znajdą zastosowanie w różnych gałęziach inżynierii środowiska, przede wszystkim w przemyśle energetycznym, ale także budowlanym, jak również do redukcji zanieczyszczeń ze źródeł rozproszonych.

IV.7 NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

Istotny wkład cyklu publikacji stanowiącego osiągnięcie naukowe do rozwoju dyscypliny Inżynieria Środowiska dotyczy:

- zoptymalizowania syntezy materiałów mikroporowatych z popiołów lotnych w kierunku otrzymania zeolitu odpowiedniego typu. Otrzymane sorbenty cechowały się bardzo dobrymi właściwościami w usuwaniu istotnych, z punktu widzenia inżynierii środowiska, zanieczyszczeń (CO_2 , SO_2 , Hg^{2+});
- zaproponowania skojarzonych z syntezą zeolitów procesów otrzymywania geopolimerów, które to procesy eliminują powstający nadmiar odpadów wysoko alkalicznych;

- opracowania tanich adsorbentów węglowych na bazie zużytych opon samochodowych oraz węgla brunatnego, posiadających dużą skuteczność w usuwaniu ditlenku węgla i siarki oraz pozostałości farmaceutyków w wodzie.

V. INFORMACJE O POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘCIACH

V.1 DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA DO DOKTORATU

Po ukończeniu studiów 1 października 2003 roku rozpocząłem pracę w Zakładzie Chemii Górniczej Wydziału Energetyki i Paliw AGH. Od początku pracy zawodowej moje zainteresowania naukowe dotyczyły zagadnień związanych z ochroną środowiska. Początkowo prowadziłem badania w układzie węgiel kamienny–gaz (metan, ditlenek węgla, mieszanina CO₂ i CH₄) w zakresie podwyższonego ciśnienia w celu ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. Prace prowadzone były w ramach tematów Prac Własnych (*Badania właściwości sorpcyjnych węgli kamiennych i skał towarzyszących w aspekcie deponowania ditlenku węgla*) oraz Statutowych (*Badania procesów sorpcyjnych w sorbentach węglowych i mineralnych*)^{15,16,17,18}. Nawiązana współpraca z Profesorem Ludwikiem Zawiszą z ówczesnej Katedry Złóż Węglowodorów i Kształtowania Środowiska Wydziału Wiertnictwa Nafty i Gazu zaowocowała tematyką badawczą z zakresu badań właściwości sorpcyjnych węgla brunatnego. Wykonane badania izoterm sorpcji przy podwyższonym ciśnieniu pozwoliły na oszacowanie zawartości metanu w wytypowanych pokładach wg modelu

¹⁵ **Baran P.**, Hołda S., Nodzeński A., Orzechowska-Zięba A. (2004) *Zmiany temperatury podczas desorpcji w układach węgiel-gaz (CO₂,CH₄)*. XLVII Zjazd PTChem i SITPChem : Wrocław 12–17.IX.2004.

¹⁶ **Baran P.**, Hołda S., Nodzeński A., Orzechowska-Zięba A. (2005) *Investigations of sorption properties of coal materials treatment by nonthermal plasma*. Annals of the Polish Chemical Society. vol. 1, s. 621–625 (2005).

¹⁷ **Baran P.**, Hołda S., Nodzeński A., Orzechowska-Zięba A. (2005) *Badania izoterm sorpcji CO₂ i CH₄ przy podwyższonych ciśnieniach*. XLVIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego : Poznań 18–22 września 2005.

¹⁸ **Baran P.**, Hołda S., Nodzeński A., Orzechowska-Zięba A. (2006) *Sorpcja metanu na węglach kamiennych w aspekcie wyrzutów gazu*. XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego : Gdańsk, 18–22 września 2006.

zaproponowanego przez prof. Zawiszę. Wyniki zostały przedstawione na Polskim, a następnie Światowym Kongresie Górniczym w Krakowie^{19,20}.

Moje doświadczenie laboratoryjne w zakresie badań sorpcyjnych w zakresie podwyższonego ciśnienia pozwoliło na sprecyzowanie tematu pracy doktorskiej. Doniesienia literaturowe przedstawiały rozbieżne wyniki w zakresie ciśnienia ditlenku węgla bliskiego krytycznemu oraz powyżej tego ciśnienia. Na potrzeby realizacji tematu zgłoszony został wniosek o grant promotorski pod kierunkiem dra hab. Adama Nodzeńskiego, prof. AGH. Przyznanie grantu pozwoliło mi na sfinansowanie zaprojektowanej przeze mnie oryginalnej aparatury do pomiarów izoterm adsorpcji w zakresie ciśnienia do 100 bar. Przeprowadzone badania eksperymentalne zostały rozszerzone w zakresie interpretacji wyników o szereg matematycznych modeli ujmujących zachowanie się układu węgiel-gaz pod kątem zarówno termodynamicznym, jak i ilościowym. Wyniki zostały opublikowane w artykule²¹ oraz zaprezentowane na konferencji^{22,23}. Efektem końcowym grantu promotorskiego była obroniona w maju 2010 r. praca doktorska pod tytułem **Sorpcja ditlenku węgla na węglach w obszarze przykrytycznym** w specjalności technologia chemiczna. Do oryginalnych osiągnięć pracy należą: (1) wykazanie możliwości zastosowania dla układu węgiel kamienny - CO₂ metody IST (Isotherm Space Transformation), co pozwoliło wyznaczyć w rezultacie izotermy sorpcji całkowitej, (2) wyznaczenie granicznej sorpcji całkowitej, czyli maksymalnej ilości pochłoniętego ditlenku węgla bez względu na wartość ciśnienia i temperatury, (3) zastosowanie termicznego równania sorpcji, które pozwoliło wyznaczyć izosteryczne

¹⁹ Baran, P., Hołda, S., Macuda, J., Nodzeński, A., Zawisza, L. (2007) *Badania zawartości metanu w węglach brunatnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 23(spec.3), pp. 21–28.

²⁰ Baran, P., Hołda, S., Macuda, J., Nodzeński, A., Zawisza, L. (2008) *Desorption of methane from selected lignite coals in the aspect of processes of gas liberation from coal*. New challenges and visions for mining : 21st World Mining Congress : 7–11 September 2008, Poland, Kraków–Katowice–Sosnowiec.

²¹ Baran, P., Broś, M., Nodzeński, A. (2010) *Studies on CO₂ sorption on hard coal in the near-critical area with regard to the aspect of sequestration*. Arch. Min. Sci. 55(1), pp. 59-67.

²² Baran, P., Broś, M., Nodzeński A. (2009) *Eksperymentalne badanie sorpcji CO₂ na węglu kamiennym w obszarze przykrytycznym*. Paliwa – energia – ochrona środowiska: Kraków, 28–29 maja 2009.

²³ Baran, P., Nodzeński A. (2009) *Sorpcja CO₂ na węglach w temperaturach pod i nadkrytycznych*. Paliwa – energia – ochrona środowiska: Kraków, 28–29 maja 2009.

ciepło adsorpcji, które w powiązaniu z wyliczoną pracą ekspansji i desorpcji pozwoliło ocenić układy węgiel-gaz pod kątem termodynamicznym.

V.2 DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA PO DOKTORACIE

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych kontynuowałem badania w układzie węgiel-gaz kopalniany. Istotnym zagadnieniem związanym z ochroną środowiska są problemy emisji CO₂ i możliwości jego usuwania oraz izolowania. Stąd też praktyczny aspekt moich badań ukierunkowany był w kierunku sekwestracji CO₂ w pokładach węgla^{24,25,26,27,28,29} oraz możliwości pozyskania metanu z pokładów węgla^{30,31}. Obszarem moich zainteresowań naukowych były również właściwości sorpcyjne litotypów węgla brunatnych. Badania prowadzone były w ramach projektu *The impact of petrographic composition of humic coal on its physicochemical properties* (2013/09/D/ST10/04045)³².

Poza sorpcyjnymi właściwościami węgla kopalnych zająłem się również badaniami zmian objętościowych węgla wywołanych akumulacją gazów lub też ich desorpcją.

²⁴ **Baran, P.**, Jodłowski G.S., Zarębska K. (2016) *Sorption of CO₂ in Lignites from Polish Coal Mines: Measurements and Thermodynamic Analysis*. Adsorption, 22(4–6), pp 839–846.

²⁵ Zarębska, K., **Baran P.** (2010) *Polish Coals CO₂ Sequestration - the Sorptic Investigation Analysis*. Biuletyn - Państwowego Instytutu Geologicznego, 439(1), pp. 65-68.

²⁶ Zarębska, K., **Baran P.** (2010) *Polish Coals CO₂ Sequestration - the Sorptic Investigation Analysis*. Biuletyn - Państwowego Instytutu Geologicznego, 439(1), pp. 65-68.

²⁷ Orzechowska-Zięba, A., K. Zarębska, **P. Baran**, A. Ćwik. *Sequestration of Carbon Dioxide-Influence of Coal Surface Chemistry*. In E3S Web of Conferences, Vol. 10, (2016).

²⁸ **Baran, P.**, Zarebska, K., Nodzeński, A. (2014) *Energy aspects of CO₂ sorption in the context of sequestration in coal deposits*. J. Earth Sci. 25, 719–726.

²⁹ **Baran, P.**, Zarębska, K. *Estimating the limiting absolute sorption of carbon dioxide by coal for coal-bed storage of carbon dioxide*. Int. J. Oil, Gas Coal Technol., 10, (2015).

³⁰ **Baran, P.**, Zarębska, K., Krzystolik, P., Hadro, J., Nunn, A. (2014) *CO₂ -ECBM and CO₂ sequestration in Polish coal seam – experimental study*. J. Sustain. Min., 13, 22–29.

³¹ **Baran, P.**, Rogozińska, J., Zarębska, K., Porada, S. (2014) *Analysis of the coal-gas system for intensification of methane recovery with carbon dioxide*. Przem. Chem., 93, 2008–2012

³² Bielowicz, B., **Baran, P.** (2017) *CO₂ sorption properties of the selected Polish low-rank coals*. 69th Annual Meeting of the Committee for Coal and Organic Petrology ICCP, Bukareszt.

Praktyczny aspekt tych badań istotny jest zarówno w zakresie potencjalnego składowania ditlenku węgla w pokładach, jak też możliwej eksploatacji metanu pokładów węgla. Samodzielnie zaprojektowałem stanowisko pomiarowe umożliwiające jednoczesny pomiar zmian sorpcyjno-dylatometrycznych. Wykonany został cykl badań eksperymentalnych mających na celu określenie wpływu sorbatu, ciśnienia oraz temperatury na charakter zmian objętościowych³³. Cykl obejmował również pomiary zmian wymiarów węgla wywołanych zmianą temperatury w warunkach swobodnej zmiany ciśnienia, a także w warunkach izobarycznych³⁴. Pomiary eksperymentalne stanowiły podstawę do formalnego opisu kinetyk sorpcyjnych i dylatometrycznych za pomocą różnych formalizmów^{35,36,37}.

Zagadnienia adsorpcyjne rozwijałem również w zakresie możliwości magazynowania wodoru. W ramach współpracy z prof. Bronisławem Buczkiem wykonałem izotermy adsorpcji wodoru w zakresie niskiego ciśnienia na modyfikowanym chemicznie handlowym węglu aktywnym. Eksperyment wykazał, że chemiczna aktywacja znacznie poprawia parametry teksturalne handlowego węgla aktywnego, co znacząco zwiększa możliwości adsorpcyjnego magazynowania wodoru w temperaturze ciekłego azotu^{38,39,40}. Moje doświadczenie

³³ **Baran, P.**, Zarębska, K., Bukowska, M. (2015). *Expansion of Hard Coal Accompanying the Sorption of Methane and Carbon Dioxide in Isothermal and Non-Isothermal Processes*. Energy and Fuels, 29(3), pp. 1899–1904.

³⁴ **Baran, P.**, Czerw, K., Samojedon, B., Czuma, N., Zarębska, K. (2018) *The Influence of Temperature on the Expansion of a Hard Coal-Gas System*. Energies, 11(10), pp. 1-10.

³⁵ Czerw, K., Ćwik, A., **Baran, P.**, Zarębska, K. (2016) *Kinetics of Methane and Carbon Dioxide Sorption and Sorption-Induced Expansion of Coal-Kinetic Equations Assessment*. E3S Web of Conferences, 10(00012).

³⁶ Czerw, K., Zarębska, K., Buczek, B., **Baran, P.** (2016) *Kinetic Models Assessment for Swelling of Coal Induced by Methane and Carbon Dioxide Sorption*. Adsorption, 22(4–6), pp. 791-799.

³⁷ Czerw, K., **Baran, P.**, Zarębska, K. (2017) *Application of the Stretched Exponential Equation to Sorption of Mine Gases and Sorption Induced Swelling of Bituminous Coal*. International Journal of Coal Geology, 173, pp. 76-83.

³⁸ **Baran, P.**, Buczek, B. (2015) *Adsorption of Hydrogen onto a Modified Activated Carbon*. Przem. Chem. 94(3), pp. 328-330.

³⁹ **Baran, P.**, Buczek, B. (2015) *Storage of hydrogen on potassium hydroxide modified active carbon. ISSHAC-9: Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids: ninth international symposium: [17–22 July 2015], Poland, Wrocław.*

⁴⁰ Buczek, B., **Baran, P.** (2016) *Modified Active Carbon for Storage of Hydrogen*. AES-ATEMA International Conference Series - Advances and Trends in Engineering Materials and Their Applications, Vol. Part F1243.

w zakresie badań adsorpcji wodoru wykorzystane zostało przy analizie nanorurek węglowych syntezowanych metodą aerozolową. Wykonane izotermy desorpcji wodoru wykazały znaczną histerezę, co świadczy o dużych ograniczeniach kinetycznych cząsteczek wodoru zaadsorbowanych wewnątrz nanorurki węglowej⁴¹.

Po zakończeniu doktoratu, drugim obszarem badawczym, po eksperymentalnych badaniach sorpcyjnych, było otrzymywanie adsorbentów organicznych i nieorganicznych. Temat otrzymywania tanich adsorbentów węglowych został rozwinięty w rozdziale dotyczącym osiągnięcia naukowego. Celem badań było otrzymanie tanich, efektywnych adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń gazowych wodnych. Jako prekursorzy do otrzymania karbonizatów zaproponowałem węgiel aktywny oraz pozostałość po pirolizie opon naftowych. Tematy te rozwijane były również w ramach tematów prac inżynierskich i magisterskich. Interesujące wyniki uzyskano w przypadku usuwania różnego rodzaju farmaceutyków obecnych w wodzie na modyfikowanych karbonizatach z opon samochodowych⁴².

Od 2014 roku zajmuję się również tematyką zagospodarowania popiołów lotnych. Tematyka ta jest istotnym zagadnieniem opisanym w prezentowanym w autoreferacie osiągnięciu. Obszar badawczy obejmuje syntezę zeolitów z popiołów lotnych. W szerokiej analizie uwzględnia się wpływ rodzaju popiołu, jego modyfikację przed syntezą, a także warunki prowadzenia syntezy oraz możliwości zastosowania sorbentu do usuwania zanieczyszczeń^{43,44,45}. Poza zeolitami podjąłem również próbę otrzymania z popiołów lotnych mezoporowatych sit typu MCM-41. Temat realizowany został w ramach prac moich

⁴¹ Czosnek, C, Baran, P, Grzywacz, P., **Baran, P.**, Janik, J.F, Różycka, A., Sitarz, M., Jeleń, P. (2015) *Generation of Carbon Nanostructures with Diverse Morphologies by the Catalytic Aerosol-Assisted Vapor-Phase Synthesis Method*. *Comptes Rendus Chimie* 18(11), pp. 1198-1204.

⁴² Styszko, K., **Baran, P.**, Sekuła, M., Zarębska, K. (2017) *Sorption of Pharmaceuticals Residues from Water to Char (Scrap Tires) Impregnated with Amines*. *E3S Web of Conferences*, 14(02029).

⁴³ Czuma, N., Sarapata, B., Zarębska, K., **Baran, P.** (2016) *Influence of Base Solution Concentration on the Fly Ash Zeolite Hydrothermal Synthesis*. In *NANOCON 2016 - Conference Proceedings*, 8th International Conference on Nanomaterials - Research and Application.

⁴⁴ Czuma, N., Zarębska, K., **Baran, P.**, Franus, W. (2016) *The Process of Fly Ash Magnetic Separation Impact on Hydrothermal Synthesis of Zeolites*. *E3S Web of Conferences*, 10(00009).

⁴⁵ Czuma, N., Zarębska, K., **Baran, P.** (2016) *Analysis of the Influence of Fusion Synthesis Parameters on the SO₂ sorption Properties of Zeolites Produced out of Fly Ash*. In *E3S Web of Conferences*, 10(00010).

magistrantów zakończył się powodzeniem. Udało się otrzymać oczekiwane materiały. Dodatkowo przetestowano katalityczne właściwości zmodyfikowanych sit w reakcji SCR. Z wykonanych badań przygotowywane są publikacje. Temat zagospodarowania popiołu, poza syntezą adsorbentów, rozwijam również w kierunku otrzymywania geopolimerów. Geopolimery to amorficzny, syntetyczny polimer glinokrzemianowy o specyficznych właściwościach, mogący stanowić substytut cementu portlandzkiego. W swoich badaniach analizowałem możliwości zastosowania w tym procesie popiołu z elektrowni Bełchatów, który ze względu na dużą zawartość tlenku wapnia daje geopolimery o niskiej wytrzymałości. W badaniach analizowano wpływ modyfikacji na wytrzymałość otrzymanych geopolimerów. Badany jest również wpływ dodatku perlitu ekspandowanego, celem otrzymania próbek o zadowalających parametrach wytrzymałościowych, uzyskując równocześnie podwyższone parametry cieploprzewodnościowe otrzymanego materiału.

VI. STAŻE NAUKOWE I WSPÓŁPRACA NAUKOWA

Moja działalność naukowa realizowana jest poprzez rozwijanie współpracy naukowej z następującymi ośrodkami:

- **Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Zakład Aerologii Górniczej**

Kierownik Zakładu dr inż. Janusz Cygankiewicz

Współpraca ma od lat charakter naukowy. We wrześniu 2016 roku odbyłem w zakładzie miesięczny staż naukowy, w ramach którego wykonywałem badania sorpcyjne gazów kopalnianych na węglu kamiennym pochodzącym z różnych kopalni. Efektem współpracy są współautorskie publikacje naukowe oraz wystąpienia konferencyjne.

- **Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energia PAN w Krakowie**

Pracownia Geotechnologii

Kierownik: dr hab. inż. Radosław Tarkowski, prof. IGSMiE PAN

Współpraca została nawiązana w 2005 roku. Byłem wykonawcą zlecenia badań sorpcyjnych wybranych próbek piaskowców. Badania miały określić potencjał składowania (sekwestracji) ditlenku węgla w wybranych warstwach piaskowców na terenie Polski. Obecnie rozpoczęliśmy wstępne badania nad możliwością magazynowania wodoru w warstwach osadów solnych.

Pracownia Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska**Kierownik: dr hab. inż. Magdalena Wdowin, prof. IGSMiE PAN**

Współpraca dotyczy wymiany wiedzy i doświadczenia w zakresie syntezy adsorbentów z popiołów lotnych. W ramach współpracy uczestniczyłem w projekcie *FENCO-NET, CO₂ post-combustion capture using amine impregnated synthetic zeolites*. Efektem tej współpracy są artykuły naukowe i wystąpienia konferencyjne.

- **Politechnika Lubelska**

Katedra Geotechniki**Kierownik: Prof. dr hab. inż. Wojciech Franus**

Współpraca dotyczy wymiany wiedzy i doświadczenia w zakresie syntezy adsorbentów z popiołów lotnych. Efektem tej współpracy są artykuły naukowe i wystąpienia konferencyjne.

- **Instytut Mechaniki Górotworu PAN**

Pracownia Mikromerytyki**Kierownik: dr hab. inż. Mirosław Wierzbicki, prof. IMG PAN**

Współpraca z zespołem Prof. Wierzbickiego skupiona jest wokół wspólnych zainteresowań naukowych dotyczących wzajemnych oddziaływań w układzie węgiel kamienny-gaz/para.

Pracownia Odkształceń Skał**Dr hab. inż. Adam Kanciruk, prof. IMG PAN**

Współpraca dotyczy wymiany wiedzy i doświadczenia w zakresie pomiarów rozszerzalności oraz wytrzymałości materiałów węglowych i nieorganicznych. Efektem współpracy są artykuły naukowe i wystąpienia konferencyjne.

VII. UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH

W ramach działalności naukowej brałem udział w realizacji następujących projektów badawczych, w których pełniłem rolę kierownika lub głównego wykonawcy:

- **2014-2018**

Tytuł projektu: Analiza wpływu budowy petrograficznej węgla humusowego na jego własności fizykochemiczne. Konkurs NCN *Sonata* Nr 2013/09/D/ST10/04045.

Udział: **wykonawca projektu**. Do moich zadań należało wykonanie badań i interpretacja wyników sorpcji CO₂ na wyodrębnionych litotypach wytypowanych węgli kamiennych i brunatnych. Efektem badań z moim udziałem są wystąpienia konferencyjne⁴⁶ oraz 2 przygotowane manuskrypty artykułów.

- **2017-2018**

Tytuł projektu: *Badanie rozszerzalności węgla kamiennego wywołanej akumulacją gazów kopalnianych w warunkach izobarycznych*. Konkurs NCN *Miniatura* nr 2017/01/X/ST10/00926.

Udział: **wykonawca projektu**. Realizacja celu została przedstawiona w wystąpieniu konferencyjnym⁴⁷ oraz w postaci publikacji naukowej⁴⁸.

- **2008-2009**

Tytuł projektu: *Sorpcja ditlenku węgla na węglach w obszarze przykrytycznym*. Grant promotorski MNiSW nr 3540/B/T02/2008/35

⁴⁶ Bielowicz, B., Baran, P. (2017) *CO₂ sorption properties of the selected Polish low-rank coals*. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften. H. 92, pp. 76–77.

⁴⁷ Baran, P., Zarębska, K., Czerw, K., Kwiatkowski, M., Zabierowski, P. (2018) *Zmiany objętościowe węgla towarzyszące sorpcji metanu w zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury*. Metan kopalniany : energia, ekologia, ekonomia: III konferencja techniczna: 15 lutego 2018, Katowice.

⁴⁸ Baran, P., Czerw, K., Samojeden, B., Czuma, N., Zarębska, K. (2018) *The Influence of Temperature on the Expansion of a Hard Coal-Gas System*. *Energies*, 11(10), pp. 1-10.

Udział: **wykonawca grantu promotorskiego**. Efektem projektu była moja obroniona praca doktorska pod tym samym tytułem oraz publikacja⁴⁹ i wystąpienia konferencyjne^{50,51}.

- **2005-2007**

Tytuł projektu: Sorpcja mieszanin gazowych (CO₂ + CH₄) na węglach kamiennych. Grant KBN nr 4 T12A 020 27.

Udział: **wykonawca projektu**. Do moich zadań należało wykonanie badań i interpretacja wyników sorpcji metanu, ditlenku węgla oraz mieszanin obu gazów na wytypowanych próbkach węgla kamiennego. Efekty badań z moim udziałem przedstawione zostały w formie publikacji⁵² i wystąpień konferencyjnych^{53,54}.

Dodatkowo w ramach statutowej działalności naukowo – badawczej na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie brałem udział w następujących projektach badawczych, w których pełniłem rolę kierownika (tzw. prace statutowe/własne realizowane obecnie w ramach funduszu na podtrzymanie potencjału badawczego):

⁴⁹ **Baran, P.**, Broś, M., Nodzeński, A. (2010) *Studies on CO₂ sorption on hard coal in the near-critical area with regard to the aspect of sequestration*. Arch. Min. Sci. 55(1), pp. 59-67.

⁵⁰ **Baran P.**, Nodzeński A. *Sorpcja CO₂ na węglach w temperaturach pod i nadkrytycznych. Paliwa – energia – ochrona środowiska*: Kraków, 28–29 maja 2009.

⁵¹ **Baran, P.**, Broś, M., Nodzeński. *Eksperymentalne badanie sorpcji CO₂ na węglu kamiennym w obszarze przykrytycznym*. Paliwa – energia – ochrona środowiska: Kraków, 28–29 maja 2009..

⁵² Jodłowski, G.S., **Baran P.**, Wójcik M., Nodzeński A., Porada St., Milewska-Duda J. *Sorption of Methane and Carbon Dioxide Mixtures in Polish Hard Coals Considered in Terms of Adsorption-Absorption Model*. Applied Surface Science 253, no. 13 SPEC. ISS. (2007).

⁵³ **Baran, P.**, Jodłowski, G.S., Nodzeński, A., Wójcik, M. (2005) Sorption of methane and carbon dioxide in hard coals and its consequences for gas storage. Organic geochemistry: challenges for the 21st century : book of abstracts of the communications presented to the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry : Seville – Spain, September 12–16, 2005.

⁵⁴ Jodłowski, G. S., **Baran, P.**, Nodzeński, A., Wójcik, M. (2006) *Sorption of methane and carbon dioxide mixtures in Polish hard coals in the light of adsorption-absorption model*. ISSHAC-6: surface heterogeneity effects in adsorption and catalysis on solids : sixth international symposium: Poland, Zakopane 2006

- **2005–2007**

Badania właściwości sorpcyjnych węgla kamiennych i skał towarzyszących w aspekcie deponowania ditlenku węgla

- **2013-2016**

Oddziaływanie gazów z węglami kopalnymi i skałami w aspekcie pozyskiwania metanu lub sekwestracji ditlenku węgla

- **2017-2019**

Badanie i analiza właściwości sorpcyjno-dylatometrycznych węgla względem gazów kopalnianych w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych

VIII. NAGRODY

Realizowane przeze mnie prace naukowo-badawcze zostały nagrodzone:

Indywidualna nagroda Rektora AGH III stopnia za osiągnięcia naukowe:

- w roku 2018 (za 2017),
- w roku 2017 (za 2016).

Zespołowa nagroda Rektora AGH III stopnia za osiągnięcia naukowe:

- w roku 2016 (za 2015).

Zespołowa nagroda Rektora AGH II stopnia za osiągnięcia dydaktyczne (Podręcznik *Eksperymentalna Chemia Fizyczna - Wybrane Zagadnienia*. Wyd. AGH 2007):

- w roku 2008 (za 2007).

IX. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA

Od początku zatrudnienia w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, w latach 2003-2010, jako asystent prowadziłem zajęcia dla studentów Wydziału Paliw i Energii, Wydziału Wiertnictwa Nafty i Gazu oraz Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w zakresie: ćwiczeń rachunkowych i laboratoryjnych z przedmiotów: chemia ogólna i nieorganiczna, chemia fizyczna. Od 2010 r. do chwili obecnej, już jako adiunkt, prowadziłem bądź prowadzę zajęcia dydaktyczne w zakresie: wykładów, ćwiczeń rachunkowych, projektowych, seminaryjnych i laboratoryjnych z przedmiotów: chemia ogólna i nieorganiczna, chemia fizyczna, technologia chemiczna, technologie oczyszczania wód.

W 2015 pracowałem w Technikum Chemicznym i Ochrony Środowiska nr 3 w Krakowie. Uczyłem przedmiotów zawodowych, z których jeden: *Procesy technologiczne w przemyśle chemicznym* - odbywał się w szkole, natomiast przedmiot praktyczny - *Pomiary techniczne i technologiczne w przemyśle chemicznym* realizowany był w laboratoriach na terenie AGH. Na potrzeby przedmiotu praktycznego opracowałem autorski program, który umożliwił uczniom zdobycie umiejętności w zakresie laboratoryjnych technik pomiarowych oraz w oparciu o zaplecze laboratoryjne AGH pozwolił pokazać uczniom najnowsze możliwości pomiarowe w zakresie zaawansowanych technik instrumentalnych.

Szczegółowy wykaz prowadzonych zajęć został zamieszczony w załączniku nr 7 - Informacja o działalności dydaktycznej i popularyzującej naukę.

X. INFORMACJE O DZIAŁALNOŚCI W ZAKRESIE KSZTAŁCENIA MŁODEJ KADRY

W zakresie kształcenia i promocji absolwentów byłem promotorem 22 prac inżynierskich i 9 prac magisterskich. Tematyka prac obejmowała zagadnienia z zakresu technologii chemicznej oraz inżynierii i ochrony środowiska. Efektem kilku prac była ich prezentacja w ramach sesji Studenckich Kół Naukowych Pionu Hutniczego Akademii Górniczo-Hutniczej oraz wystąpienia na krajowych i międzynarodowych konferencjach. Studenci magistranci są współautorami dwóch artykułów w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Jestem także promotorem pomocniczym 2 prac doktorskich, z których jedna została obroniona we wrześniu 2018.

Szczegółowy wykaz promowanych prac magisterskich, inżynierskich i doktorskich (promotor pomocniczy) został zamieszczony w załączniku nr 7 - Informacja o działalności dydaktycznej i popularyzującej naukę.

XI. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

Charakterystyka działalności:

- Od wielu lat jestem recenzentem licznych prac magisterskich, inżynierskich oraz artykułów w czasopismach krajowych i zagranicznych;
- W ramach działalności organizacyjnej na Wydziale, z ramienia Dziekana brałem czynny udział w pracach związanych z przebudową Pawilonu D4. Moim zadaniem było uczestnictwo w radach budowy na etapie prac inwestycyjnych. Następnie organizowałem dwa studenckie laboratoria chemiczne, przygotowując przetarg na meble oraz sprzęt laboratoryjny;
- Jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Węglowego
- **2016 - 2020**

Członek Rady Wydziału Energetyki i Paliw. Zostałem również wybrany do Uczelnianego oraz Wydziałowego Kolegium Elektorów

- **2015- 2018 (I kadencja)**

- 2018-nadal (II kadencja)**

- Spółeczny Wydziałowy Inspektor Pracy (funkcja z wyboru pracowników)

- **2009**

- Organizacja Konferencji Naukowej "Paliwa - Energia - Ochrona Środowiska" w ramach Jubileuszu 90-lecia Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

- **2007**

- Organizacja Sesji Naukowej „Nowe Szanse Węgla” w ramach Polskiego Kongresu Górniczego w Krakowie

XII. REZULTATY PUBLIKACYJNE

Jestem autorem i współautorem blisko 150 pozycji naukowych o łącznym współczynniku oddziaływania **IF = 34,476** i punktacji **MNiSW = 673,5**, na co składa się:

- 46 artykułów, w tym 27 z listy JCR (lista filadelfijska) posiadających sumaryczny IF = 34,476 i punktację MNiSW 480,
- 19 w czasopiśmie poza listą JCR o punktacji MNiSW 71,
- 6 artykułów w materiałach pokonferencyjnych o punktacji MNiSW 90,
- 5 rozdziałów w monografiach o łącznej punktacji MNiSW 10,5,
- 91 prezentacji na konferencjach zagranicznych i krajowych, w tym:
 - 41 międzynarodowych w Polsce,
 - 22 zagranicznych i
 - 28 krajowych.

Moje prace były cytowane, na dzień 12 grudnia 2018, zgodnie z bazą:

- Web of Science:
 - 115 razy (bez autocytowań 77)
 - Indeks h = 7;
- Google Scholar:
 - 214 razy
 - Indeks h = 9;
- Scopus:
 - 130 razy
 - Indeks h = 8.



Rodzaj publikacji	Przed doktoratem				Po doktoracie				Łącznie publikacje
	Samodzielna	Współautorska	W językach obcych	Z listy Filadelfijskiej MNiSW	Samodzielna	Współautorska	W językach obcych	Z listy Filadelfijskiej MNiSW	
Artykuły naukowe									
Czasopisma krajowe		5	1	2	3	18	5	21	26
Czasopisma zagraniczne		1	1	1		19	19	18	20
Monografie									
Rozdziały w monografiach		1				4	1	2	5
Podręczniki									
Podręcznik akademicki		1							1
Redakcja czasopism									
Redakcja czasopisma		1							1
Artykuły popularnonaukowe									
	1				1				2
Publikacje w recenzowanych materiałach konferencyjnych									
Zagranicznych									
Międzynarodowych w Polsce						6	6	6	6
Abstrakty w recenzowanych materiałach konferencyjnych									
Krajowych		10				18			28
Międzynarodowych w Polsce		3	3			38	31		41
Zagranicznych		1	1			21	21		22
Łącznie oryginalne opublikowane naukowe prace twórcze	1	23	6	3	4	124	83	47	152
Indeks h									7
Punkty MNiSW									688,5
IF									34,476
Liczba cytowań wg Web of Science									115/77*

* bez autocytowań

Szczegółowy wykaz opublikowanych prac został zamieszczony w załączniku nr 6 - Wykaz rezultatów publikacyjnych

