



KATEDRA INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ
WYDZIAŁ CHEMICZNY
POLITECHNIKA RZESZOWSKA im. Ignacego Łukasiewicza



Prof. dr hab. inż. Roman Petrus
profesor zwyczajny

Al. Powstańców Warszawy 6
35-959 Rzeszów

tel. (+48 17) 865 15 28
fax. (+48 17) 854 36 55
email: ichrp@prz.edu.pl

Rzeszów, 15 sierpnia, 2016 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. **Darii POSTAWCZYK**
pt.: „Zastosowanie modyfikowanych sorbentów pochodzenia biologicznego do usuwania wybranych zanieczyszczeń w wodzie”

Praca Pani mgr inż. Darii Podstawczyk pt.: *„Zastosowanie modyfikowanych sorbentów pochodzenia biologicznego do usuwania wybranych zanieczyszczeń w wodzie”* została wykonana w Zakładzie Inżynierii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem **prof. dr. hab. inż. Zygmunta Sadowskiego** i przedstawiona Radzie Wydziału, jako rozprawa doktorska.

Jednym ze skutków działalności i rozwoju ludzkości jest powstawanie (wytwarzanie) coraz większych ilości ścieków komunalnych oraz przemysłowych. Oczyszczanie tych ścieków jest ściśle związane z ochroną istniejących zasobów wody słodkiej. Do oczyszczania ich wykorzystywana jest kombinacja procesów mechanicznych (filtracja, sedymentacja, flotacja, wirowanie, odparowanie), biologicznych (tlenowe, beztlenowe, z udziałem osadu czynnego i biosorpcja) oraz fizyko-chemicznych (redukcja, utlenianie,

strącanie, koagulacja, neutralizacja, wymiana jonowa i adsorpcja na sorbentach syntetycznych oraz pochodzenia naturalnego i biologicznego). Ścieki komunalne oczyszczane są (w różnych oczyszczalniach) według podobnej sekwencji procesów, z uwagi na zbliżony skład zawartych w nich zanieczyszczeń. Ścieki przemysłowe w większości przypadków mają zdecydowanie różny skład w zależności od miejsca ich pochodzenia, stąd do oczyszczania takich ścieków wykorzystuje się różne sekwencje wymienionych wyżej procesów.

Oczyszczanie ścieków zarówno komunalnych, jak i przemysłowych jest problemem, któremu od lat poświęca się dużo miejsca i czasu w badaniach naukowych prowadzonych na całym świecie. Jednym z procesów, który w tych badaniach zajmuje poczesne miejsce jest adsorpcja różnych zanieczyszczeń na różnego rodzaju sorbentach.

Celem pracy, jaki postawiła sobie Doktorantka, było zbadanie skuteczności usuwania z roztworów wodnych trzech różnych zanieczyszczeń: jonów miedzi Cu(II), zieleni malachitowej i jonów fosforanowych (V) na substancjach ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego, pochodzenia biologicznego: śrucie rzepakowej, śrucie lnianej i skorupkach jaj oraz ich zmodyfikowanych chemicznie postaciach, jako sorbentach. Tak postawiony cel wydaje się być interesujący zarówno pod względem naukowym, jak i utylitarnym, (choć, jak pisze Doktorantka, mimo wielu interesujących wyników, nie udało się jeszcze wdrożyć do zastosowania w skali przemysłowej procesu adsorpcji z adsorbentami pochodzenia biologicznego.

Do badań Pani mgr inż. Daria Podstawczyk wybrała trzy rodzaje sorbentów pochodzenia biologicznego: śrutę rzepakową (SR) i śrutę lnianą (SL), które stanowiły produkt uboczny w procesie ekstrakcji oleju nadkrytycznym ditlenkiem węgla, o granulacji 0,25-0,5 mm oraz dwie frakcje skorupki jaj kurzych (SJ) o granulacji 0,25-0,5 mm i 1,5-2,0 mm. Surowa biomasa została przemyta kilkakrotnie wodą destylowaną a następnie suszona (SR) i (SL) w

50°C oraz (SJ) w 25°C przez 24 h. Z przeprowadzonych prób wpływu wielkości cząstek ciała stałego na efektywność sorpcji wynikiły przyjęte do dalszych badań wielkości uziarnienia odpowiednich sorbentów.

Wykonano modyfikacje substancji pochodzenia biologicznego przez utworzenie adsorbentów kompozytowych, które złożone były z odpowiedniej biomasy (SR, SL i SJ) oraz modyfikatora: uwodnionych tlenków metali, nanocząstek magnetycznych i polipirołu. W pierwszej kolejności przeprowadzono stabilizację surowego sorbentu rzepakowego, najpierw przez 24 h wytrząsanie z 0,5 M roztworem kwasu siarkowego, następnie po kilkakrotnym przemyciu wodą dejonizowaną, wytrząsanie przez 24 h z 0,5 M roztworem wodorotlenku sodu i na koniec kilkakrotne przemycie wodą dejonizowaną. Otrzymaną substancję stałą suszono w temp. 60°C.

Modyfikację nanocząstkami polipirołu prowadzono dodając do wodnego roztworu pirolu śrutę rzepakową i nadsiarczan potasu. Po przeprowadzeniu reakcji na wytrząsarce w atmosferze azotu otrzymano kompozyt (SR-PP), który suszono 24 h w temp. 60°C.

Modyfikację nanocząstkami magnetycznymi prowadzono w roztworze wodnym soli Fe(III) i Fe(II) tak by ich stosunek wagowy wynosił 2:1. Do kolby zawierającej roztwór soli żelaza i śrutę rzepakową, po odtlenieniu zawartości azotem, wkraplano 5M roztwór NaOH do uzyskania $pH = 11 \div 12$. Otrzymane po reakcji ziarna sorbentu (SR-NM) po kilkakrotnym przemyciu wodą destylowaną suszono przez 24 h w temp. 50°C.

Przeprowadzono trzy modyfikacje sorbentu (SJ).

Modyfikację uwodnionym tlenkiem żelaza - po dodaniu do roztworu $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ rozdrobnionych skorupki i wkropleniu 2M roztworu NaOH, otrzymano sorbent (SJ-HFO).

Modyfikację uwodnionym tlenkiem cyrkonu - po dodaniu do roztworu tlenochlorku cyrkonu (IV) rozdrobnionych skorupki (lub sorbentu SJ-HFO) i

wkropleniu 1M roztworu NaOH do uzyskania $pH = 10 \div 11$ otrzymano dwa sorbenty (SJ-HZO) i (SJ-HZO-HFO1).

Modyfikację uwodnionym tlenkiem żelaza i cyrkonu - po dodaniu do wodnego (lub etanolowego) roztworu $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ i $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (stosunek wagowy żelaza do cyrkonu 1:1) rozdrobnionych skorupki i wkropleniu 3M roztworu NaOH do uzyskania $pH = 10 \div 11$, otrzymano dwa różne sorbenty (SJ- HZO-HFO2-woda) oraz (SJ- HZO-HFO2-etanol).

Dla tak przygotowanych sorbentów przeprowadzono badania charakterystyki powierzchni przed i po przeprowadzeniu procesu adsorpcji (wybrane próbki sorbentów). Morfologię powierzchni badano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM z detektorem EDX/EDS). Grupy funkcyjne na powierzchni sorbentów identyfikowano w oparciu o widma IR. Strukturę krystaliczną sorbentów badano wykorzystując proszkowy dyfraktometr rentgenowski, natomiast strukturę krystaliczną oraz kształt i wielkość nanocząstek magnetycznych mierzono w transmisyjnym mikroskopie elektronowym z detektorem EDX. Własności magnetyczne kompozytu (SR-NM) mierzone były przy użyciu magnetometru wibracyjnego.

Na przedstawionych wyżej sorbentach Doktorantka przeprowadziła badania równowagi adsorpcji dla trzech różnych zanieczyszczeń: jonów miedzi (Cu^{+2}), zieleni malachitowej oraz jonów fosforanowych (V) PO_4^{-3} . Dla jonów miedzi badania wykonano dla następujących układów - wodny roztwór jonów miedzi Cu(II) o stężeniu od $10 [mg/dm^3]$ do $1000 [mg/dm^3]$ oraz śruta lniana niemodyfikowana (SL), śruta rzepakowa niemodyfikowana (SR) i śruta rzepakowa modyfikowana żelazem (z nanocząstkami magnetycznymi) (SR-NM), przy zawartości adsorbentu $1 [g/dm^3]$. Zieleń malachitową usuwano z roztworów wodnych o stężeniu od $20 [mg/dm^3]$ do $1000 [mg/dm^3]$ na skorupkach jaj (SJ) niemodyfikowanych o uziarnieniu 1,5-2,0 mm oraz śrucie rzepakowej modyfikowanej nanocząstkami magnetycznymi (SR-NM) i śrucie rzepakowej modyfikowanej polipirolem (SR-PP), przy zawartości adsorbentu

1 [g/dm³]. Natomiast jony fosforanowe (V) zawarte w roztworach wodnych o stężeniu od 7,5 [mg/dm³] do 150 [mg/dm³] kontaktowano z skorupkami jaj modyfikowanymi uwodnionym tlenkiem żelaza (SJ-HFO) lub uwodnionym tlenkiem żelaza i cyrkonu (SJ- HZO-HFO), przy zawartości adsorbentu 5 [g/dm³].

Badania równowagi wykonywano w ten sposób, że do kolby stożkowej odważano znaną ilość sorbentu i zalewano go 100 mL roztworu adsorptywu o zadanym stężeniu. W roztworze ustalano wartość pH przez dodanie 0,1M NaOH lub HCl. Kolby umieszczano w termostatowanej wytrząsarce. Proces adsorpcji (wytrząsania) prowadzono do ustalenia się równowagi.

Dla identycznych układów wykonano pomiary kinetyczne szybkości procesu adsorpcji. Do zlewki odmierzone 300 mL adsorptywu o zadanym stężeniu i ustalono w nim pH zgodnie z założonymi warunkami procesowymi. Do roztworu dodano adsorbent i mieszając, co określony czas pobierano około 2-5 mL płynu do analizy. Pomiary kończono, gdy kolejne pobrane próbki miały identyczne zawartości analizowanej substancji. W badaniach kinetyki adsorpcji zieleni malachitowej na trzech sorbentach używano roztworu o stężeniu 150 [mg/dm³] i adsorbentu w ilości 1 [g/dm³]. Jony miedzi usuwano od stężenia początkowego 150 [mg/dm³] dla śruty lnianej (SL) i śruty rzepakowej (SR) oraz od 200 [mg/dm³] dla śruty rzepakowej modyfikowanej nanocząstkami magnetycznymi (SR-NM), przy ilości adsorbentu 1 [g/dm³]. Roztwory z jonami fosforanowymi (V) miały stężenie początkowe 30 [mg/dm³], zaś ilość dodawanego ciała stałego wynosiła 5 [g/dm³] dla obu sorbentów.

Bardzo wiele miejsca poświęcono badaniom wpływu parametrów procesu na skuteczność adsorpcji. Celem tych badań było, na podstawie pomiarów stężeń równowagowych w fazie ciekłej (dla pomiarów wykonanych w mieszalniku pracującym w sposób okresowy) i wyznaczonych w fazie stałej, zidentyfikowanie 3-4 parametrów, od których najbardziej zależy skuteczność

adsorpcji oraz znalezienie zależności funkcyjnych, jak wartość skuteczności zależy od wartości najważniejszych parametrów procesu.

Oprócz tego przeprowadzono badania aktywności adsorpcyjnej adsorbentów po przeprowadzeniu trzykrotnego procesu adsorpcja-desorpcja (regeneracja). Wykonano również próby usuwania jonów amonowych i fosforanowych z rzeczywistych odcieków z pras filtracyjnych z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków.

Doktorantka napisała pracę mało starannie. Praca zawiera zarówno błędy merytoryczne, jak i formalne.

Autorka traktuje opublikowane wcześniej prace naukowe związane z realizowaną rozprawą doktorską, jako materiał źródłowy. Według mnie, zgodnie z prawem, to wyniki zawarte w pracy doktorskiej są materiałem źródłowym do wszelkiego rodzaju publikacji naukowych.

W rozdziale *IV. Wyniki i dyskusja*, część wyników przedstawiana jest bezpośrednio w tekście, a część w rozdziale *VIII. Załączniki*. Takie rozrzucenie wyników (jedne tu, a inne gdzie indziej) mocno utrudnia ich analizę, np.: wykresy najlepszego dopasowania modelu dyfuzji powierzchniowej do kinetyki adsorpcji zieleni malachitowej na adsorbentach kompozytowych przedstawiono na Rys. 51 (str. 121), natomiast na skorupkach jaj na Rys. 74 w Załączniku 10 (str. 163).

Str. 17. Stwierdzenie, że:

1. „Sorpcja jest procesem, który powoduje zmniejszenie stężenia substancji (sorbatu) w układzie...”- jest niepoprawne, z układu nie znika przecież żadna masa (ta masa przemieszcza się z jednej fazy do drugiej).
2. Sorpcja – „to określenie odnosi się zarówno do absorpcji i adsorpcji” - jest niepoprawne. Te dwa procesy nie mają ze sobą nic wspólnego, mają one odmienny mechanizm. Absorpcja jest związana z dyfuzją, natomiast adsorpcja z siłami międzycząsteczkowymi.

Użycie słowa sorpcja jest żargonem.

3. Podana niżej (w tekście pracy) definicja absorpcji jest niepoprawna.
4. „Najpopularniejsze zastosowania (adsorpcji) to usuwanie SO_x i NO_x z paliw gazowych” - jest błędne. SO_x i NO_x usuwa się przecież z gazów spalinowych.
5. „Konieczność regeneracji sorbentu po utracie własności adsorpcyjnych” - jest błędne. Gdy sorbent straci swoje własności, to już nie ma, po co go regenerować.

Str. 20. Stwierdzenie, że:

1. „Szybkość mieszania w trybie okresowym” powinno brzmieć – szybkość mieszania przy prowadzeniu procesu adsorpcji w mieszalniku w sposób okresowy.
2. „...wysokość złoża w trybie ciągłym w kolumnie ze złożem upakowanym” - jest błędne. Proces adsorpcji w kolumnie ze złożem usypanym jest procesem okresowym.

Str. 44. Napisano, że:

1. „Modele reakcji-adsorpcji”. Ten tytuł podrozdziału powinien brzmieć – Modele reakcyjne kinetyki adsorpcji.
2. „Najczęściej jest to dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa, którą dodatkowo podzielono na dyfuzję w filmie, ...” – jest to niepoprawne. Dyfuzja w filmie jest dyfuzją zewnątrzcząsteczkową.

Str. 45. Napisano, że:

1. „Kinetyczne modele numeryczne”. Ten tytuł podrozdziału jest niepoprawny. Określony model może mieć rozwiązanie analityczne lub numeryczne.
2. Warunek brzegowy (22) jest niepoprawny. Powinno być: dla $0 \leq r \leq R$, $q = f(c)$. Równowaga jest na całej powierzchni wewnętrznej sorbentu.

Str. 46. Napisano, że:

1. „ K_{IS} to szybkość adsorpcji w stanie równowagi,...”. To stwierdzenie jest niepoprawne. Dla każdego procesu w stanie równowagi szybkość jest równa zero (0), stąd trudno mówić o szybkości procesu.

Z przedstawionych w pracy danych eksperymentalnych wynika, że jony miedzi dobrze sorbowały się na niemodyfikowanej śrucie lnianej (SL) i rzepakowej (SR) oraz bardzo dobrze na modyfikowanej nanocząstkami magnetycznymi śrucie rzepakowej (SR-NM).

W podpisie pod rys. 25, który przedstawia te wyniki błędnie napisano „ $200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ”, powinno być „ $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ”. Pod rys. 25 na str. 74, w pierwszej linii tekstu zamiast $128,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, powinno być chyba $118,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, co wynika z rysunku 25. W tabelach 12 i 15 źle przeliczono [meqv].

W obu tych tabelach nie powinno być w roztworach przed adsorpcją żadnych innych jonów oprócz miedzi. Nie mogę zrozumieć także, co stało się z azotem w sorbencie podczas adsorpcji miedzi na śrucie lnianej (SL) (tab.12), zniknęło przecież ok. 11% masy. Z obu tabel (12 i 15) wynika również, że poważnie zmniejsza się podczas adsorpcji masa węgla, a wzrasta masa tlenu. Proszę o odpowiednie wyjaśnienia.

Na str. 77 napisano „Zmniejszył się też udział wagowy fosforu, co oznacza, że grupy zawierające fosfor (np. fosforanowe) brały udział w wiązaniu Cu(II)”, (tab. 14). To zdanie jest sprzeczne. Jeżeli ubyło fosforu, to znaczy, że przeszedł on do roztworu, a więc nie mógł brać udziału w wiązaniu Cu(II).

Jeżeli chodzi o badanie wpływu parametrów procesowych na efektywność adsorpcji dla analizowanych w pracy układów adsorbat – adsorbent, mam mieszane uczucia. Z jednej strony wiem, że Doktorantka przeprowadziła dość szeroki wachlarz badań oraz włożyła dość dużo pracy w opracowanie wyników, by dojść do odpowiednich zależności, które opisują efektywność, jako funkcję najbardziej istotnych parametrów procesu adsorpcji dla każdego badanego układu. Z drugiej strony moja wiedza i intuicja podpowiadają mi, że te badania

nie mają sensu, gdyż opracowane w ramach pracy zależności funkcyjne nie mają żadnego praktycznego znaczenia, ani wykorzystania. O ile zgadzam się z zależnościami otrzymanymi dla adsorpcji jonów miedzi na śrucie lnianej (SL), gdzie efektywność jest funkcją stężenia Cu(II) - X_1 , stężenia śruty - X_2 oraz pH roztworu - X_3 . O tyle absolutnie nie odpowiadają mi zależności otrzymane dla adsorpcji jonów miedzi na śrucie rzepakowej (SR), gdzie efektywność jest funkcją pH roztworu - X_1 , stężenia NaCl (siły jonowej) - X_2 oraz wielkości ziaren sorbentu - X_2 . Tego typu zależność jest dla mnie bez sensu, gdyż nie zawiera głównych parametrów procesowych. Poza tym, w rzeczywistych procesach nie zważa się na wartość siły jonowej, gdyż podrażałoby to znacznie koszty prowadzenia takiego procesu przy określonej, stałej sile jonowej. Pozostałe zależności, dla zieleni malachitowej i jonów fosforanowych, są poprawne.

Do otrzymanych z pomiarów wartości stężeń równowagowych w fazie ciekłej oraz obliczonych z bilansu wartości stężeń równowagowych w fazie stałej dopasowywano równania izoterm dwuparametrowych: Langmuira i Freundlicha oraz trzyparametrowych: Langmuira-Freunlicha (Sipsa) i Redlicha-Petersona, przez estymację parametrów tych równań. Omówiono dokładność dopasowania równań izoterm do punktów doświadczalnych dla poszczególnych układów adsorbat – adsorbent.

Na str. 102 stwierdzono, że: „Niemniej jednak równowaga została osiągnięta dopiero w dużych równowagowych stężeniach Cu(II)”. To zdanie nie ma sensu i jest niepoprane, przecież w każdym punkcie pomiarowym (nawet o najniższym stężeniu w fazie ciekłej) musiała zostać osiągnięta równowaga. Chodzi tu zapewne o fakt, że równowaga osiąga plateau dla stężeń równowagowych Cu(II) w fazie ciekłej znacznie przekraczających $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, co wynika z rys. 63 dla (SL).

Uważam, że $q_{max,eks}$ zawarte w tabelach 36, 56 i 47 są jedynie najwyższymi stężeniami w fazie stałej uzyskanymi w trakcie pomiarów (ostatnie punkty

pomiarowe na izotermach) i nie można ich utożsamiać z q_{max} - maksymalnym pokryciem dla danej izotermy.

Izotermy dla fosforanów powinny mieć zdecydowanie więcej punktów eksperymentalnych. Trudno mówić o dopasowaniu równań odpowiednich izoterm do praktycznie trzech punktów eksperymentalnych.

Do opisu otrzymanych eksperymentalnych danych kinetycznych wykorzystano dwa modele reakcyjne kinetyki adsorpcji: pseudo pierwszorzędowy i pseudo drugorzędowy, model dyfuzji powierzchniowej oraz model heterogeniczny Płazińskiego i Rudzińskiego. Omówiono dokładność dopasowania równań opisujących kinetykę adsorpcji do punktów doświadczalnych dla poszczególnych układów adsorbat – adsorbent.

Na str. 104 stwierdzenie, że: „...mechanizm wiązania opierał się na chemisorpcji (PSO) czy sorpcji fizycznej (PFO)” - jest nie do końca poprawne. Liniowa może być zarówno kinetyka reakcji, jak i kinetyka adsorpcji.

Na str. 105 napisano, że: „Wartości zewnętrznego współczynnika przenikania masy dla trzech adsorbentów miały zbliżoną rzędowość” – zdanie to jest niepoprawne. Przede wszystkim, nie współczynnik przenikania masy, a wnikania masy (proces zachodzi w jednej fazie) oraz nie rzędowość, a rząd wielkości.

Na str. 107 napisano, że: „Współczynniki szybkości adsorpcji w równowadze (K_{IS})...” (to samo na str. 110, 123 i 136) i „współczynniki szybkości (k_I)...” (to samo na str. 177) – jest to niepoprawne. Już wcześniej podano, że nie można mówić o szybkości adsorpcji w stanie równowagi. W obu wyrażeniach jest niepoprawna nazwa, w pierwszym przypadku chodzi chyba o stałą równowagi, a w drugim o stałą szybkości, gdyż wielkości te powiązane są z kinetyką reakcji.

Nie rozumiem i nie podobają mi się badania desorpcji (regeneracji). Nie można przeprowadzić badań procesu desorpcji w mieszalniku sposobem okresowym, gdyż proces biegnie do ustalenia się równowagi w układzie. Poprawne badania desorpcji wykonuje się z wykorzystaniem kolumny z

usypanym złożem. Dopiero w takim układzie można przeprowadzić głęboką desorpcję sorbentu (regenerację).

Doktorantka po zaprezentowaniu wyników badań dla każdego pojedynczego zanieczyszczenia przedstawia wnioski, jakie z tych badań wynikają. I tak dla jonów miedzi takich wniosków jest 30, dla zieleni malachitowej 23 oraz jonów fosforanowych 23. Uważam, że wniosków tych jest zdecydowanie za dużo.

Mimo wielu przedstawionych wyżej uwag krytycznych i formalnych, pracę doktorską Pani mgr inż. Darii Podstawczyk oceniam pozytywnie. Chciałbym również stwierdzić, że Doktorantka wykazała się umiejętnościami prowadzenia złożonych badań eksperymentalnych procesów dwufazowych oraz modelowania tych złożonych procesów.

W konkluzji uważam, że recenzowana rozprawa odpowiada warunkom stawianym pracom doktorskim w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (z późn. zmian.) i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Darii POSTAWCZYK do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

