

Szczecin, 31 lipca 2015 r.

prof. dr hab. inż. Józef NASTAJ  
Instytut Inżynierii Chemicznej  
i Procesów Ochrony Środowiska  
Zachodniopomorski Uniwersytet  
Technologiczny w Szczecinie

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Ulatowskiej pt. **"Adsorpcja arsenu na sorbentach mineralnych"** wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Zygmunta SADOWSKIEGO.

### KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY, JEJ ZAKRES I CELE

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Justyny ULATOWSKIEJ zawiera łącznie 170 stron maszynopisu, w tym: 78 rysunków, 30 tabel oraz 203 pozycji literatury specjalistycznej.

Przedmiot rozprawy stanowią studia literaturowe, badania doświadczalne oraz modelowanie procesu adsorpcji arsenu z roztworów wodnych na sorbentach mineralnych, popiołach lotnych, posiadających duże zdolności sorpcyjne jonów metali ciężkich.

Rozprawa mgr inż. Justyny ULATOWSKIEJ ma charakter interdyscyplinarny, łączący problemy z dziedzin inżynierii procesowej i ochrony środowiska. Proponowana tematyka badawcza ma duże znaczenie zarówno naukowe jak i aplikacyjne.

Celem naukowym niniejszej rozprawy było zbadanie skuteczności usuwania jonów As(III) z roztworów wodnych przy użyciu sorbentu mineralnego, popiołu lotnego będącego produktem odpadowym spalania węgla w Elektrociepłowni Boruta w Zgierzu. Równolegle, zbadano skuteczność usuwania jonów As(III) z roztworów wodnych przy zastosowania formy granulowanej popiołu lotnego, jako posiadającej lepsze cechy użytkowe.

Doktorantka badała szczegółowo proces granulacji popiołu lotnego. Dla obu form popiołu lotnego przeprowadziła badania równowagi, kinetyki i termodynamiki sorpcji jonów As(III) z roztworu wodnego. Przeprowadziła także badania doświadczalne i modelowanie dynamiki procesu sorpcji w kolumnie z nieruchomym złożem sorbentu. Ważnym celem rozprawy było badanie mechanizmu sorpcji jonów As(III) z roztworu wodnego na badanych sorbentach w oparciu o nowoczesne metody pomiarowe (XDR, FT-IR, SEM oraz potencjał zeta).

Zakres rozprawy obejmuje analizę literaturową przedmiotu badań i wykonanie obszernych badań doświadczalnych. W części dotyczącej analizy literatury, składającej się z pięciu rozdziałów, Doktorantka przedstawiła:

(i) najważniejsze informacje dotyczące toksyczności metali ciężkich, zwłaszcza arsenu, (ii) fizykochemiczny opis procesu adsorpcji z roztworów wodnych, (iii) materiały sorpcyjne, (iv) popioły lotne, (v) proces granulacji.

W części doświadczalnej Autorka przedstawiła: (i) materiały i procedury badawcze, (II) omówienie uzyskanych wyników pomiarów oraz analizę wpływu różnych istotnych parametrów procesu na równowagę, kinetykę, termodynamikę oraz dynamikę sorpcji jonów As(III) z roztworu wodnego na badanych sorbentach. Część doświadczalna zawiera także modelowanie matematyczne zarówno procesu sorpcji jak i procesu granulacji popiołu lotnego oraz określenie mechanizmu sorpcji jonów As(III) z roztworu wodnego na popiele lotnym oraz jego aglomeratach.

### MERTYTORYCZNA OCENA ROZPRAWY

Wybór tematyki pracy jest uzasadniony. Arsen, jako jeden z najbardziej toksycznych pierwiastków śladowych występujący w wodzie pitnej ma ogromny wpływ na zdrowie ludzi. Rozprawa doktorska mgr inż. Justyny ULATOWSKIEJ przyczynia się do poszerzenia wiedzy w zakresie kompleksowego rozwiązania utylizacji odpadów, jakimi są popioły lotne i jednocześnie ich użycia jako sorbentów jonów As(III) z roztworów wodnych.

Wykonanie tej pracy wymagało zdobycia szerokiej wiedzy z dziedziny inżynierii procesowej, ochrony środowiska, metod analitycznych w praktyce eksperymentalnej oraz modelowania matematycznego. Zarówno część teoretyczna rozprawy jak i część doświadczalna zostały napisane poprawnie odzwierciedlając przedmiot, zakres i cele rozprawy. Pełne zrealizowanie celów pracy wymagało od Autorki wykonania następujących etapów badań:

- analizy fizykochemicznej popiołu lotnego z Elektrociepłowni Boruta w Zgierzu,
- granulacji popiołu lotnego w granulatorze talerzowym: wyodrębnienie różnych frakcji (zakresów średnic cząstek) granulatu popiołu lotnego oraz estymacji wpływu istotnych parametrów procesu granulacji (prędkość obrotowa talerza granulatora i kąt nachylenia jego osi) na wytrzymałość mechaniczną aglomeratów na ściskanie, szerokość rozkładu wielkości aglomeratów oraz medianę średnicy granulek. Metoda powierzchni odpowiedzi RMS (ang. Response Surface Methodology) dla wielomianu drugiego stopnia została zastosowana do wykonania estymacji. W badaniach nie stwierdzono istotnego wpływu natężenia dozowania cieczy wiążącej (wody dejonizowanej) na właściwości wytworzonych granulek.
- wpływu parametrów procesu sorpcji jonów As(III) na popiele lotnym i granulatach, takich jak: odczyn pH roztworu wodnego, stężenie dozowanego sorbentu w roztworze wodnym, temperatura oraz czas kontaktu wymaganego do osiągnięcia punktu



- równowagi na izotermie sorpcji (świadczący jednocześnie o szybkości przebiegu procesu),
- dopasowania stałych wybranych modeli równowagi adsorpcji (Henriego, Freundlicha, Langmuira, Temkina, Dubinina-Raduszkiewicza oraz Redicha-Petersona) do uzyskanych danych doświadczalnych,
  - wyznaczenia modelu kinetycznego procesu sorpcji jonów As(III),
  - wykonania serii pomiarów dynamiki sorpcji jonów As(III) w kolumnie z nieruchomym złożem adsorbentu (krzywych wyjścia stężenia na wylocie roztworu z kolumny) w celu wyznaczenia wpływu parametrów: zakresu średnic aglomeratów, strumienia przepływu roztworu zasilającego, oraz wysokości nieruchomego złoża sorbentu w kolumnie, przy stałym stężeniu jonów As(III) w roztworze zasilającym  $c_0=1000 \text{ mg/dm}^3$ ,
  - modelowania matematycznego procesu kolumnowego (krzywych wyjścia stężenia) w oparciu o uproszczone, empiryczne modele matematyczne Bohart-Adamsa, Thomasa oraz Yoon-Nelsona,
  - określenia mechanizmu adsorpcji jonów As(III) na badanym popiele lotnym oraz aglomeratach.

Autorka potwierdziła, na podstawie przeprowadzonych pomiarów i modelowania, skuteczność usuwania jonów As(III) z roztworów wodnych przy użyciu sorbentów mineralnych: popiołu lotnego i różnych frakcji jego aglomeratów. Maksymalne pojemności sorpcyjne jonów As(III) na aglomeratach popiołu lotnego były około czterokrotnie niższe niż na surowym popiele lotnym. Jednak granulaty popiołu lotnego charakteryzują się korzystnymi cechami użytkowymi w zastosowaniach przemysłowych.

Doktorantka udowodniła, że najdokładniejsze przewidywanie równowagi sorpcji w badanym układzie uzyskuje się przy użyciu równania izotermy Langmuira oraz że mechanizm wiązania jonów AS(III) na badanych sorbentach mineralnych ma charakter chemisorpcji. Wnioski te zostały wyciągnięte na podstawie obszernych badań równowagi, kinetyki, termodynamiki procesu i pomiarów instrumentalnych.

Autorka wykazała, na podstawie obliczeń symulacyjnych oporów zewnętrznego i wewnętrznego ruchu masy, że dla badanych układów sorpcji jonów As(III) i warunków procesowych w kolumnie z nieruchomym złożem, główny opór transportu masy występuje w fazie stałej ziarna sorbentu. Proces jest kontrolowany przez dyfuzję w ziarnie sorbentów mineralnych (współczynnik dyfuzji w porach ziarna sorbentu  $D_p$ ).

Doktorantka spodziewa się, że zastosowanie produktów odpadowych spalania węgla: popiołu lotnego i jego aglomeratów, jako konkurencyjnych cenowo i łatwych do pozyskania sorbentów jonów As(III) z roztworu wodnego, przyczyni się do kompleksowego rozwiązania ich utylizacji.

Metodyka i technika przeprowadzonych analiz teoretycznych, wykonanie niezbędnych pomiarów doświadczalnych i oznaczeń instrumentalnych (XRD, FT-IR, SEM i potencjał zeta), analiza uzyskanych wyników i ich prezentacja w tabelach i na rysunkach świadczą o dobrym przygotowaniu Doktorantki do prowadzenia trudnych badań.

Należy podkreślić także poprawność przeprowadzonego modelowania matematycznego równowagi, kinetyki, termodynamiki jak i dynamiki procesu kolumnowego sorpcji jonów As(III) na popiele lotnym i jego aglomeratach.

Przedstawione opracowanie i dyskusja wyników badań świadczą także o umiejętności wyciągania poprawnych wniosków uogólniających.

### UWAGI KRYTYCZNE

Po przestudiowaniu opiniowanej rozprawy należy stwierdzić, że jej część literaturowa jak i eksperymentalna są poprawne pod względem merytorycznym, a wkład pracy Doktorantki w badaniach podstawowych, modelowaniu i opracowaniu wyników jest bardzo duży.

Nasuwa się jednak kilka uwag krytycznych, które wyszczególniono poniżej.

Podane w pracy wartości współczynników determinacji  $R^2$ , dla dopasowania stałych modeli nieliniowych do danych doświadczalnych, nie są uzasadnione. Wartości współczynników determinacji  $R^2$  są adekwatną miarą jakości dopasowania tylko dla modeli liniowych.

W metodach statystycznych nieliniowej analizy regresji, przeprowadzając analizę zmiennych resztowych (wykres rozkładu zmiennych resztowych, dla wszystkich punktów pomiarowych) można wyznaczyć odchylenia standardowe poszczególnych punktów doświadczalnych względem równania modelu, a tym samym wyznaczyć średni błąd względny identyfikacji  $\delta$  wyrażony w %, na przykład:

$$\delta = \left( \sum_{i=1}^N \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{obl}}|}{y_{\text{exp}}} \right) / N \cdot 100 \quad \text{lub} \quad \delta = \left( \sum_{i=1}^N |y_{\text{exp}} - y_{\text{obl}}| \right) / \sum_{i=1}^N y_{\text{exp}} \cdot 100,$$

będący średnią miarą dokładności aproksymacji (nieliniowa analiza regresji), gdzie:  $N$  - liczba punktów doświadczalnych,  $y_{\text{exp}}$  - wartość zmierzonej zmiennej zależnej,  $y_{\text{obl}}$  - wartość obliczonej zmiennej zależnej z równania regresji). Miarą jakości dopasowania dla modeli nieliniowych może być także wartość średniej wariancji resztowej  $\sigma^2$ .

Na rysunku 5., przedstawiającym ogólny bilans masy składnika adsorbowanego – w kółkach powinny być właściwe określenia na wlocie i wylocie do objętości kontrolnej: np. „masa składnika doptywająca/wyptywająca (lub na wlocie/wylocie) do/z objętości



kontrolnej przez dyspersję/konwekcję, zmiana masy”. W podpisie rysunku powinien występować odnośnik literaturowy.

Dokładne modelowanie matematyczne dynamiki adsorpcji jonów As(III) na nieruchomych złożach badanych sorbentów mineralnych mogłoby być przeprowadzone przy użyciu przedstawionego w pracy modelu numerycznego (r-nia (31) i (32)), stosując adekwatne warunki brzegowe i początkowe. Zakres modelowania objąłby wówczas przewidywanie średniego stężenia jonów As(III) w fazie stałej sorbentów mineralnych  $q$ .

Kilka odnośników literaturowych nie występuje w spisie cytowanej literatury.

W definicji równania (28) dla czasu formowania się frontu adsorpcji  $\tau_0$  występuje parametr  $\phi$ , który nie jest w pracy zdefiniowany. Jaka jest jego definicja oraz w jaki sposób była obliczana jego wartość przedstawiona w Tabeli 25?

Czy występujące w Tabeli 28, obliczone z równania (38), współczynniki dyspersji osiowej masy  $D_L$  były potrzebne do uproszczonego modelowania krzywych wyjścia stężenia, na wylocie z kolumny?

Podpis pod rysunkami 44, 45 powinien być np. „Wpływ temperatury na równowagę sorpcji jonów As(III) na popiele lotnym/aglomeracie popiołu lotnego” lub np. izotermy sorpcji dla różnych temperatur. Podpis pod rysunkami 46 i 47 powinien być np. „Zależność  $\ln(c_{ads}/c_{eq})$  od  $c_{ads}$  dla adsorpcji jonów As(III) na popiele lotnym (lub aglomeracie popiołu lotnego)” – parametry stałe: wielkość aglomeratów, stężenie dozowanego sorbentu w roztworze wodnym oraz odczyn pH roztworu powinien być podany, a na rysunku wartości temperatur dla czterech przebiegów powinny być zaznaczone. Podpis pod Rys 48 powinien być np. :Zależność  $\ln(K_0)$  od  $1/T$  dla adsorpcji jonów As(III) na popiele lotnym (lub aglomeracie popiołu lotnego)” parametry stałe: wielkość aglomeratów, stężenie sorbentu w roztworze wodnym oraz odczyn pH roztworu powinien być podany. Izotermy sorpcji przedstawione na Rys. 45, 49 i 50 są niedokończone (punkty na izotermach powinny być zmierzone dla tego samego zakresu  $c_{eq}$ ).

Podpisy pod Rys. 53 i 54 powinny być np. „Zależność stężenia jonów As(III) zaadsorbowanych w fazie stałej popiołu lotnego/aglomeratu popiołu lotnego od czasu kontaktu, dla różnych stężeń sorbentu w roztworze wodnym”? Także podpisy pod Rys. 55 i 56 nie są precyzyjne. Wyniki pomiarów przedstawione na tych rysunkach są użyte w modelowaniu kinetyki procesu. Na Rys 59 brakuje zmiennej niezależnej „x” w legendzie rysunku. Podpis pod Rys. 62, dotyczącym wyników badań sorpcji jonów As(III) w kolumnie z nieruchomym złożem (wpływ wielkości aglomeratów) powinien być np. „Krzywe przebiecia roztworu wodnego jonów As(III) na wylocie z kolumny z nieruchomym złożem granulatów popiołu lotnego. Wpływ wielkości granulatów”. W podpisie powinny

występować stałe parametry procesu, takie jak:  $T=?$ ;  $h_z=0.02$  m; objętościowy strumień przepływu roztworu  $V=1.66 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/min. Rysunki 65-70 są mało czytelne, zwłaszcza legendy.

Inne, mniej ważne, nieliczne niedociągnięcia i niekonsekwencje występujące w pracy zostały tutaj pominięte.

W rozprawie brakuje streszczenia pracy w języku polskim i angielskim.

Wymienione tutaj uwagi krytyczne nie obniżają wysokiej merytorycznej wartości pracy, chociaż ich uwzględnienie podniosłoby komunikatywność oraz wartości poznawcze rozprawy.

### PODSUMOWANIE

Doktorantka wykazała w swojej pracy dobrą i wszechstronną wiedzę z zakresu analizy teoretycznej, weryfikacji doświadczalnej oraz modelowania procesu sorpcji jonów As(III) z roztworu wodnego na popiele lotnym i jego aglomeratach. Tym samym potwierdziła dojrzałość do formułowania problemów naukowych, umiejętność ich rozwiązywania, interpretacji uzyskanych wyników i wyciągania poprawnych wniosków.

W mojej opinii, rozprawa przygotowana przez mgr inż. Justynę Ulatowską pt. "**Adsorpcja arsenu na sorbentach mineralnych**" odpowiada w pełni wymaganiom stawianym pracom doktorskim zgodnie z artykułem 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku.

Wobec tego proszę uprzejmie Radę Wydziału Chemicznego Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

