



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, 25 sierpnia, 2015 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Ulatowskiej
pt.: „Adsorpcja arsenu na sorbentach mineralnych”

Praca Pani mgr inż. Jolanty Ulatowskiej pt.: „*Adsorpcja arsenu na sorbentach mineralnych*” 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.

Arsen ze względu na swoje własności toksyczne jest uważany za jeden z bardziej niebezpiecznych metali ciężkich. Związki arsenu na -3 stopniu utlenienia są najbardziej toksyczne. Mniej toksyczne są związki chemiczne na +3 stopniu utlenienia, a najmniej toksyczny jest arsen w związkach na +5 stopniu utlenienia. Najbardziej powszechnym źródłem arsenu jest woda. Woda taka stanowi poważne zagrożenie dla wszystkich organizmów żywych, a w szczególności dla człowieka. Zawarte w wodzie niepożądane związki arsenu należy z takiej wody usunąć. Do tego celu można wykorzystać koagulację, szczególnie dla wód posiadających zanieczyszczenia w postaci koloidalnej lub trudno opadającej zawiesiny, wymianę jonową - stosowaną do usuwania

zanieczyszczeń wody w postaci jonowej, procesy membranowe (odwrócona osmoza, ultrafiltracja lub nanofiltracja) oraz procesy adsorpcyjne wykorzystujące różne materiały sorpcyjne (sorbenty).

Celem pracy jaki postawiła sobie Doktorantka, było zbadanie możliwości usuwania jonów As(III) z roztworów wodnych na sorbencie mineralnym pochodzącym ze spalania węgla kamiennego. Chodzi tu o popiół lotny z Elektrociepłowni *Boruta* w Zgierzu. Sprawdzono również możliwość granulowania tego materiału w celu otrzymania sorbentu mogącego mieć zastosowanie praktyczne.

Cel ten wydaje się być interesujący zarówno pod względem naukowym, jak i utylitarnym.

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania ciągłego procesu granulacji popiołu lotnego na granulatorze talerzowym firmy GUNT Hamburg. Celem tych eksperymentów było wyznaczenie wpływu wybranych parametrów procesowych: prędkości obrotowej granulatora (C_1), kąta nachylenia osi talerza granulacyjnego (C_2) i natężenia dozowania cieczy wiążącej (wody) (C_3) na własności otrzymanego granulatu: medianę średnicy ziaren (C_4), wytrzymałość mechaniczną ziaren na ściskanie (C_5) oraz szerokość rozkładu średnicy otrzymanych ziaren (C_6). W oparciu o otrzymane wyniki badań oraz zastosowaną do ich opracowania metodę powierzchni odpowiedzi, własności granulatu opisano trójczynnikiem wielomianem drugiego stopnia i wyznaczono metodą regresji nieliniowej wartości współczynników w tych wielomianach.

Dla wykorzystywanego w pomiarach popiołu lotnego wyznaczono gęstość oraz powierzchnię właściwą. W oparciu o analizę rentgenowską XRD oraz analizę mikroskopową określono skład mineralogiczny, a przy użyciu aparatu *MasterSizer 2000* wykonano analizę ziarnową tego sorbentu, wyznaczając d_{50} - średnią średnicę ziaren, a także d_{10} i d_{90} . Podobne badania wykonano dla

zgranulowanego sorbentu. Dla obu materiałów sorpcyjnych wykonano pomiary potencjału zeta w zależności od wartości pH.

Przez zastosowanie procesu granulacji otrzymano adsorbent, o własnościach fizykochemicznych różniących się w porównaniu z materiałem wyjściowym, nadający się do zastosowania w procesie adsorpcji kolumnowej. Z tego powodu w dalszych badaniach sprawdzano własności sorpcyjne, zarówno popiołu lotnego, jak i otrzymanego z niego sorbentu w postaci zgranulowanej o różnej wielkości aglomeratów.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania równowagi adsorpcji jonów As (III) w układzie roztwór wodny tych jonów oraz popiół lotny lub jego aglomeraty jako adsorbent stały. Celem tych badań było określenie wpływu: pH roztworu, ilości adsorbentu oraz ilości adsorbentu i temperatury procesu na badaną równowagę adsorpcyjną i wyznaczenie izoterm sorpcji oraz dopasowanie do nich odpowiednich modeli, dla badanych układów.

Uzyskane wyniki badań wpływu pH na efektywność sorpcji wskazują, że dla popiołu lotnego oraz jego aglomeratów ilość zaadsorbowanego As(III) rośnie wraz ze wzrostem pH, przy czym dla zakresu $pH = 3,0 \div 10,0$ ilość zaadsorbowanego As(III) pozostaje w przybliżeniu wielkością stałą.

Następnie Doktorantka badała wpływ ilości zastosowanego sorbentu (m/V) na ilość zaadsorbowanych jonów As(III) q_{eq} oraz stopień usunięcia jonów As(III) z wody. Uzyskane wyniki dla obydwu sorbentów (popiołu lotnego i jego aglomeratów) przedstawiono na rys. 42 i 43 w postaci zależności $q_{eq} = f(m/V)$. Na zaprezentowanych wykresach zależności eksperymentalnych $q_{eq} = f(m/V)$ obserwuje się występowanie maksimum tych funkcji, a Autorka w komentarzu stwierdza: „osiągnięte ekstremum oznacza maksymalną pojemność sorpcyjną” - $q_{eq,max}$. Z teoretycznego punktu widzenia obraz tych funkcji jest niepoprawny, a wyżej przytoczone stwierdzenie jest nieprawdziwe, gdyż zależności $q_{eq} = f(m/V)$ są funkcjami malejącymi, natomiast $q_{eq,max} =$

$\lim_{m \rightarrow 0} q_{eq}$, pod warunkiem, że stężenie sorbatu w roztworze c_o jest odpowiednio duże.

W kolejnym etapie pracy badano wpływ temperatury na równowagę sorpcji dla obu badanych układów. Eksperymenty prowadzono dla temperatury procesu: 25°C, 35°C, 45°C oraz 55°C. Na podstawie otrzymanych wyników oszacowano wartości stałych równowagi procesu adsorpcji, a następnie wyznaczono wartości funkcji termodynamicznych: energii swobodnej Gibbsa (ΔG^0), zmiany entalpii (ΔH^0) oraz entropii (ΔS^0). Mam tu poważne zastrzeżenia do przeprowadzonych obliczeń, gdyż wykorzystane w pracy wzory są niepoprawne. Autorka oblicza stałą równowagi wg wzoru (43) „ $K_o = c_{ads}/c_{eq}$, gdzie c_{ads} - jest stężeniem adsorbentu na powierzchni adsorbentu $c_{ads} = c_o - c_{eq}$ ”, a przecież wielkość ta nie jest stężeniem powierzchniowym. Stężeniem powierzchniowym jest wielkość $q_{ads} = q_{eq} = (c_o - c_{eq})(V/m)$, natomiast stała równowagi procesu adsorpcji jest równa $K_o = q_{eq}/c_{eq}$.

Ostatnim etapem tej serii badań było wyznaczenie izoterm dla stałej wartości stosunku m/V (masa użytego sorbentu w stosunku do objętości roztworu z sorbowanymi jonami As(III)). W oparciu o tak otrzymane wyniki badań eksperymentalnych oraz izoterm dla różnej temperatury procesu: 25°C, 35°C, 45°C oraz 55°C otrzymane z badań wcześniejszych przeprowadzono obliczenia modelowe parametrów dopasowywanych izoterm, w oparciu o sześć modeli opisujących równowagę adsorpcji. Najlepiej dane eksperymentalne opisują modele Langmuira i Redlicha-Petersona. Moje zastrzeżenia budzi fakt otrzymania różnych izoterm dla różnych wartości stosunku m/V , gdyż według mojej wiedzy izoterma nie zależy od stosunku m/V a jedynie od temperatury. Każdy punkt eksperymentalny otrzymany w badaniach statycznych izotermi równowagi musi spełniać równocześnie dwa równania: równanie bilansu masy - $q_{eq} = (c_o - c_{eq})(V/m)$ oraz równanie równowagi $q_{eq} = f(c_{eq})$, a punkty na rys. 49 i 50 dotyczą pojedynczych izoterm i w związku z tym każda z tych

izoterm opisana jest parametrami modelu niezależnymi od wartości stosunku m/V .

Oprócz badań statyki adsorpcji, przeprowadzono również badania dynamiczne dla tego procesu. Zbadano wpływ stosunku m/V oraz temperatury na kinetykę adsorpcji jonów As(III) na popiele lotnym i jego aglomeratach. Otrzymane wyniki kinetyki adsorpcji próbowano opisać znanymi z literatury równaniami kinetycznymi lub równaniem dyfuzji. W wyniku przeprowadzonych estymacji parametrów modeli, najlepszym do opisu uzyskanych wyników okazał się model kinetyki pseudo drugiego rzędu. Dla tego modelu wyznaczono również energie aktywacji dla analizowanego procesu adsorpcji. Przedstawione przez Doktorantkę w rozdziale **III. Przegląd literaturowy** równania kinetyczne: zerowego (16), pierwszego (17), drugiego (18) i trzeciego (19) rzędu, nie są faktycznie równaniami kinetycznymi lecz postaciami scałkowanymi wymienionych równań kinetycznych. Równania kinetyczne opisane są innymi zależnościami. Występująca w tych wzorach lub w równaniach kinetycznych wielkość q_o oraz Q_1 i Q_2 to nic innego jak stężenie równowagowe w fazie stałej q_{eq} do stężenia w fazie ciekłej c_{eq} , a które to wielkości można wyznaczyć na drodze eksperymentalnej badając równowagę lub kinetykę procesu adsorpcji.

Ostatnim etapem badań była dynamika adsorpcji w kolumnie z nieruchomym złożem. W ramach eksperymentów przeanalizowano wpływ wielkości uziarnienia, wysokości złoża w kolumnie oraz natężenia przepływu roztworu ciekłego przez kolumnę na efektywność procesu (krzywą przebiecia). Wykorzystując trzy uproszczone modele (Thomasa, Yoon-Nelsona oraz Bohart-Adamsa) dla procesu adsorpcji w kolumnie wyznaczono krzywe przebiecia wyznaczone z tych modeli i porównano z własnymi wynikami eksperymentalnymi.

W oparciu o przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej kompleksowe badania procesu adsorpcji jonów As(III) na popiele lotnym i jego aglomeratach

Doktorantka zaproponowała mechanizmy adsorpcji dla obydwu analizowanych procesów.

Mimo przedstawionych wyżej uwag, pracę doktorską Pani mgr inż. Jolanty Ulatowskiej 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 z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Ulatowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

