Prof. dr hab. inż. Dorota Antos
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel. (+48 17) 865 18 53, email: dorota.antos@prz.edu.pl

13.12.2017 Rzeszów

RECENZJA

Poprawionej wersji rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Wilka pt.
„Badania nad usuwaniem siarczków z roztworów wodnych z wykorzystaniem polimerów hybrydowych zawierających tlenki metali otrzymywanych na bazie wymieniaczy jonowych"

Po ponownym zapoznaniu się z tekstem rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Łukasza Wilka i odpowiedziami na moją poprzednią recenzję, stwierdzam, że wniesione przez Doktoranta poprawki są dla mnie satysfakcjonujące.

Niniejszym uznaję, że przedstawiona do recenzji praca spełnia kryteria, jakich oczekuje się od pracy doktorskiej. Z tego też względu zwracam się do Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Śląskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. mgr inż. Łukasza Wilka i dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rzeszów, 13 grudnia 2017 r.

Antos Dorota

Prof. dr hab. inż. Dorota Antos
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel. (+48 17) 865 18 53, email: dorota.antos@prz.edu.pl

13.09.2017 Rzeszów

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Wilka pt.

„Badania nad usuwaniem siarczków z roztworów wodnych z wykorzystaniem polimerów hybrydowych zawierających tlenki metali otrzymywanych na bazie wymieniaczy jonowych"

Praca doktorska Pana mgr inż. Łukasza Wilka dotyczy zastosowania metod chemisorpcji do usuwania siarczków z roztworów wodnych z wykorzystaniem jonitów zawierających tlenki metali: Cu(II), Fe (III), Mn(IV). Związki siarki dwuwartościowej (ZSD) stanowią poważne źródło zanieczyszczeń środowiska wodnego. Związki te są produktem ubocznym procesów technologicznych w przemyśle lub powstawać w wyniku mikrobiologicznych przemian materii organicznej i nieorganicznej. Pojawiają się w ściekach przemysłowych, komunalnych i rolniczych. Obecność siarczków w środowisku wodnym jest zagrożeniem dla zdrowia ludzi i zwierząt, ze względu na ich zdolność emisji w postaci siarkowodoru, który jest silnie toksyczny nawet przy niskich stężeniach. Oprócz tego woda zawierająca związki siarki dwuwartościowej wywołuje korozję stalowych urządzeń i rurociągów stosowych w przemyśle. Powoduje również dezaktywację katalizatorów zawierających metale i tlenki metali, które stosowane są w wielu reakcjach przemysłu chemicznego.

Do usuwania ZDS stosuje się kilka metod opartych na: obniżeniu pH i usunięciu wydzielającego się siarkowodoru, wprowadzeniu do środowiska wodnego utleniaczy i przekształceniu siarczków w mniej toksyczne związki siarki, procesach elektrolitycznych lub chemisorpcji przy wykorzystaniu tlenków metali: Cu(II), Fe (III), Mn(IV). Bezpośrednie dozowanie wymienionych tlenków metali w postaci nanocząsteczek jest problematyczne ze względu ich aglomerację w środowisku wodnym. Skuteczną metodą zapobiegającą aglomeracji jest zastosowanie nośników polimerowych, gdzie tlenki metali zostają wprowadzone do ich struktury wewnętrznej. Właśnie taką metodę przedstawił i zbadał w swojej pracy Pan mgr. Łukasz Wilk.

Przedłożona do recenzji rozprawa składa się z 228 stron maszynopisu. Podzielona jest na trzy rozdziały poprzedzone spisem treści, wykazem skrótów, wstępem i opisem celu pracy. Tekst rozprawy zamyka jej podsumowanie w postaci wniosków, spis literatury, tabel i rysunków.

Wstęp rozprawy dotyczy krótkiej charakterystyki związków ZDS, ich wpływu na środowisko, metod ograniczania ich powstawania i ich usuwania. W opisie celu pracy Doktorant zawarł skrócony opis podjętych przed siebie badań.

W rozdziale 1 Doktorant przedstawił szczegółową charakterystykę ZDS w środowisku wodnym, ich powstawanie, formy ich występowania, ich emisję w postaci siarkowodoru, zagrożenia oraz problemy związane z ich występowaniem. W tym samym rozdziale Autor przedstawił szeroki przegląd literaturowy metod usuwania związków opartych na reakcjach chemicznych, elektrochemicznych, chemisorpcji z zastosowaniem tlenków metali oraz metod opartych na wymianie jonowej z zastosowaniem sorbentów jonowymiennych. Kolejno, wprowadził pojęcie polimerów hybrydowych, które zawierają w swojej strukturze tlenki metali. Wymienił tu różne typy polimerów, które mogą być do tego celu stosowane, a spośród nich syntetyczne wymieniacze jonowe zawierające grupy funkcyjne zdolne do reakcji z prekursorami tlenków metali. Autor przytoczył tu ciągi reakcji chemicznych, które prowadzą do wprowadzenie tlenku metalu do struktury nośnika.

W tej części pracy bardzo dużo miejsca Doktorant poświęcił metodom oczyszczania wody z ZSD, ale nie podał żadnych informacji dotyczących mechanizmu procesu sorpcji i izoterm sorpcji.

W rozdz. 2 mgr Łukasz Wilk przedstawił spis reagentów i materiałów, w tym jonity wykorzystane w syntezie polimerów hybrydowych w postaci kationitów zawierających grupy funkcyjne sulfonowe lub karboksylowe, o strukturze żelowej i makroporowatej, oraz anionit zawierający grupy czwartorzędowe aminowe o strukturze makroporowatej.

Kolejno, w rozdz. 2 zawarł opis stosowanych procedur, tzn. przebieg syntez z wykorzystaniem kationitów i anionitów prowadzących do otrzymania polimerów hybrydowych z tlenkami żelaza(III), miedzi(II) i manganu (IV) oraz opis stosowanych do ich metod analitycznych, takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM/EDS), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), rentgenowska analiza dyfrakcyjna (XRD), adsorpcji/desorpcja azotu, porozymetria, metody oznaczania siarki, jonów biorących udział w procesie oraz metodykę pomiarów stężenia ZDS. Kolejne sekcje w rozdz. 2 zawierają opis przebiegu procesu chemisorpcji, analizy produktów sorpcji i analizy depozytu tlenków metali w strukturze polimeru.

Główny rozdział (rozdz. 3) zawiera wyniki pracy i ich dyskusję. Doktorant przedstawił w nim ciąg reakcji towarzyszących wprowadzaniu tlenków kolejno: żelaza, miedzi, manganu do

struktury nośników w postaci wymienionych powyżej kationitów i anionitu. W każdym z tych przepadków autor scharakteryzował i opisał:

- polimer pod względem składu powierzchni (SEM/EDS), struktury porowatej na postawie wyznaczonej izotermy adsorpcji/desorpcji azotu i porozymetrii rtęciowej oraz budowy morfologicznej tlenków (XRD i FTIR),
- efektywność usuwania ZSD z wodnych roztworów za pomocą otrzymanych polimerów odnośnie zdolności sorpcyjnej złoża i kinetyki procesu,
- identyfikację produktów procesu usuwania ZDS na powierzchni sorbentów,
- proponowany ciąg reakcji chemicznych i mechanizmów procesów w roztworach towarzyszących chemisorpcji,
- możliwość regeneracji złoża.

W wyniku swoich badań Doktorant udowodnił, że możliwe jest efektywne usunięcie ZDS ze środowiska wodnego za pomocą polimerów hybrydowych opartych na wymieniaczach jonowych zawierających w swojej strukturze tlenki metali. Należy, więc uznać, że cel pracy został zrealizowany.

Jednakże przedstawiona rozprawa posiada szereg mankamentów merytorycznych.

Najważniejszym z nich jest zastosowanie nieprawidłowych równań kinetycznych do badania mechanizmu transportu masy w procesie chemisorpcji. Przedstawione w tabeli 20 na stronie 117 równania mają charakter czysto empiryczny, nie mają one sensu fizycznego. Dopasowanie symulacji do danych doświadczalnych nie świadczy tu o prawidłowości modelu, po prostu w tym przypadku liczba estymowanych parametrów w równaniu była wystarczająca, żeby oddać kształt krzywej doświadczalnej. Parametry modelu dynamiki procesu, jeśli jest on prawidłowo dobrany, powinny być niezależne od stężenia. W pracy parametry te są estymowane i zupełnie inne dla każdej krzywej doświadczalnej. Biorąc pod uwagę cykl reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni adsorbentu zastosowane równanie, które autor nazywa „pseudo pierwszorzędowym" nie ma uzasadniania. Kinetykę reakcji tlenków metali z siarczkami można i należało wyznaczyć bez obecności nośnika, następnie zbadać proces przenoszenia masy na nośniku. W celu zanalizowania procesu pod względem mechanizmu kinetyki procesu należałoby zastosować prawidłowe równania transportu masy uwzgledniające różniczkowy bilans masy w płynie i w ziarnie nośnika. Co gorsza, postać całkowa zaproponowanych w pracy równań kinetycznych, jest całkowicie nieprawidłowa.

Na proces transportu masy ma też wpływ wielkość ziarna i intensywność wytrząsania. Te aspekty w ogóle nie były wzięte pod uwagę. Ponadto, na proces chemisorpcji wpływa również zjawisko pęcznienia polimeru. Nie wiadomo, jaka jest kinetyka takiego procesu.

Ogólnie rzecz biorąc, chemisorpcja powinna być badana na polimerach w formie spęczniałej, bo w tej właśnie formie mogą one być tylko użyte do oczyszczania wody – suszenie adsorbentów przed ich użyciem byłoby zupełnie nieekonomiczne. Złoża polimerowe można po spęcznieniu dokładnie odwirować, zważyć i w takiej formie użyć do badań sorpcji.

W pracy kinetykę badano zaczynając proces przy zastosowaniu polimerów suchych. Można ewentualnie zaakceptować metodę badawczą opartą na suchym adsorbencie, jako metodę porównawczą służącą do zbadana efektywności różnych nośników, jednak równania kinetyczne i cała dyskusja dotycząca mechanizmu kinetyki jest nieprawidłowa i prowadzi do błędnych wniosków. Nie może być więc zaakceptowana w tej formie. Proponuję usunięcie tej analizy z pracy pozostawiając porównanie szybkości procesów dla różnych adsorbentów.

Ważnym aspektem w zakresie możliwości zastosowania adsorbentów w praktyce jest również możliwość regeneracji złoża. Jonity nie są tanie, aby więc proces był ekonomiczny powinny one być wielokrotnego użytku. Możliwość regeneracji została opisana tylko dla jednego adsorbentu zawierającego w strukturze tlenki żelaza. O takiej możliwości dla innych adsorbentów nie wspomniano.

Możliwość zastosowania procesów kolumnowych powinna też być rozważona. Jeśli produkty reakcji pojawiają się w płynie w postaci cząstek stałych to taki adsorbent nie nadaje się do użycia w kolumnie adsorpcyjnej. Wskazanie adsorbentu, który mógłby być użyty w kolumnach miałoby znaczenie praktyczne. W pracy brakuje prawidłowych wniosków płynących z wykonanych badań. Autor zamieszcza 30 wniosków, które są właściwie ponownym streszczeniem pracy, a nie podsumowaniem wyników i ich analizą odnośnie zastosowania i wyboru konkretnego adsorbentu, tj., który konkretnie nadaje się do usuwania siarczków pod względem możliwości regeneracji, braku lub najmniejszej ilości produktów pośrednich powstałych w środowisku wodnym po reakcji. Autor dysertacji proponuje pewne rozwiązanie technologiczne bez analizy jak to rozwiązanie może funkcjonować w praktyce.

Szkoda, że w pracy nie przedstawiono izotermy sorpcji przynajmniej dla jednego wybranego adsorbentu. Izoterma pozwalałaby na określenie pojemności chłonnej i zakresu pracy w odniesieniu do stężenia siarczków w wodzie.

Inne zastrzeżenie to brak dyskusji na temat własności adsorbentów z grupami karboksylowymi w powiązaniu z zakresem pH ich pracy. Są to tak zwane słabe adsorbenty, w których grupy karboksylowe są nie wypełni zdysocjowane - ich stopień dysocjacji zależy od pH roztworu. Stąd też ich wrażliwość na zmianę stężenia przeciw jonów i zmianę pH.

Drobniejsze uwagi dotyczą braku wyjaśnienia różnic w sposobie sposobu syntezy złoża opartego na anionicie i kationicie, tj., dlaczego w jednym przypadku proces prowadzony był w kolumnie (anionit) a w drugim (kationit) nie.

Ziarna o strukturze żelowej nie posiadają porów, badania porozymetryczne nie miały tu sensu (str. 102).

Podsumowując, praca przedłożona mi do recenzji wymaga poprawy. Podejście teoretyczne i dyskusja dotycząca mechanizmu kinetyki procesu są błędne i nie mogą być zaakceptowane. Pozostałe uwagi powinny też być uwzględnione, zwłaszcza te, które dotyczą praktycznych wniosków z pracy.

Niniejszym uznaję, że przedstawiona do recenzji praca nie spełnia w tej formie kryteriów, jakich oczekuje się od tego typu opracowań. Po proponowanej przeze mnie poprawie może zostać ona powtórnie poddana ocenie.

Z tego też względu zwracam się do Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Śląskiej z wnioskiem o przekazanie pracy jej autorowi do poprawy.

Rzeszów, 13 września 2017 r.

Danuta Antos