



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Wilka pt. *Badania nad usuwaniem siarczków z roztworów wodnych z wykorzystaniem polimerów hybrydowych zawierających tlenki metali otrzymanych na bazie wymienniczy jonowych*

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Technologii Chemicznej, Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu i leży obszarze zainteresowań naukowych grupy badawczej Pani Prof. dr. hab. inż. Elżbiety Kociołek-Balawejder – promotora rozprawy, z zakresu syntezy reaktywnych i hybrydowych polimerów oraz i ich wykorzystaniem do usuwania związków toksycznych z wód i ścieków takich jak arsen(III,V), azotany(III), chromiany(VI), chlorany(VII), fluorki itp.

W ostatnich latach wyraźnie zarysowuje się trend zgodnie z którym poszukuje się skutecznych metod pozwalających na trwałe usunięcie w/w niebezpiecznych i toksycznych związków. Przykładem tego typu rozwiązań jest zastosowanie do tego celu metod adsorpcyjnych i jonowymiennych, które cieszą się coraz większą popularnością. W grupie tej mieszczą się zaproponowane badania nad zastosowaniem nowoczesnych materiałów hybrydowych modyfikowanych nanocząstkami tlenków/wodorotlenków metali.

Szczególnie godne polecenia wydają się wymiennicze jonowe modyfikowane tlenkami żelaza (HIX). Na czoło wysuwają się tu m.in. pionierskie prace grupy prof. A.K. Sengupty z Lehigh University (Bethlehem, Pennsylvania) i Tagore-Sengupta Foundation, którzy zaproponowali prostą technikę do wytwarzania hybrydowych polimerowo-nieorganicznych sorbentów selektywnych. Powszechnie są one już wykorzystywane w systemach kolumnowych na terenie Kambodży, Indii, Wietnamu i Południowej Afryki dostarczając ludności z tych terenów ok. 200 tys. litrów wody dziennie pozbawionej As(III,V). Wprowadzenie uwodnionego tlenku Fe(III) do sieci polimerowej jonitu umożliwiło uzyskanie materiałów o doskonałej wytrzymałości mechanicznej i właściwościach hydraulicznych. Ponadto dzięki ich wykorzystaniu możliwe jest konstruowanie stacji uzdatniania wód gruntowych (z możliwością regeneracji zużytych sorbentów) i systemów oczyszczania solanek poregeneracyjnych. Ponadto przy masowej produkcji tego typu materiałów (Purolite Arsen X^{np} firmy Purolite Ltd., Lewatit FO36 - Lanxess, ResinTech ASM-10 HP-ResinTech, Inc., LayneRT SolmeteXWater itp.) całkiem realne wydaje się także ich zastosowanie



w innych dziedzinach takich jak, np. medycyna i farmacja, w celu otrzymania materiałów medycznych oraz tkanin o ściśle określonych parametrach użytkowych i podwyższonych właściwościach dezynfekcyjnych.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Łukasza Wilka zatem doskonale wpisuje się w obowiązujące nurty badawcze z zakresu ochrony środowiska oraz technologii uzdatniania wód i oczyszczania ścieków. Zaproponowany temat rozprawy jest aktualny, interesujący i ważny zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Odnosi się do mało zbadanego kierunku zastosowań HIX-ów i dlatego jest tak cenny z punktu widzenia poszerzania wiedzy w tym zakresie. A nie jest on przecież zbyt „przyjemny” jeśli chodzi o wrażenia zapachowe. Siarczki należą bowiem do najbardziej toksycznych, niepożądanych i uciążliwych domieszek wód naturalnych, wód przemysłowych i ścieków, a sam siarkowodor jako odorant jest uciążliwy zapachowo. Ponadto źródła emisji substancji odorowych występują praktycznie we wszystkich rodzajach działalności gospodarczej człowieka. Powstawanie uciążliwych zapachowo związków siarki jest dużym problemem środowiskowym, nie tylko ze względu na ich oddziaływanie biologiczne, ale także ze względu na wiązanie jonów metali, powstawanie zjawiska korozji, zmniejszania ilości tlenu rozpuszczonego w wodach itp.

Doktorant jako główne cele stawia przed sobą otrzymanie i uzyskanie pełnej charakterystyki fizykochemicznej polimerów hybrydowych zawierających tlenki żelaza(III), miedzi(II) i manganu(IV) otrzymanych z wykorzystaniem żelowych i makroporowatych kationitów na bazie polistyrenu usieciowanego diwinylobenzenem (Amberlite 252Na i Amberlite IR 120Na) o grupach sulfonowych; na bazie kwasu metakrylowego i akrylowego usieciowanego diwinylobenzenem (Amberlite IRC50 i Amberlite IRC86) o grupach karboksylowych oraz makroporowatego anionitu na bazie polistyrenu usieciowanego diwinylobenzenem (Amberlite IRA900Cl) o grupach trimetyloamoniowych (typ1).

Ponadto w ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasz Wilk dokonuje oceny przydatności otrzymanych hybrydowych jonitów w procesie usuwania siarczków z roztworów wodnych z uwzględnieniem wpływu rodzaju i typu szkieletu, rodzaju związanych z nim grup funkcyjnych i ich formy oraz wprowadzonego w jego strukturę tlenu metalu. Ważnym aspektem jest oszacowanie pod względem jakościowym i ilościowym produktów usuwania jonów siarczkowych z

roztworów oraz zaproponowanie mechanizmów zachodzących na powierzchni lub wewnątrz HIX podczas usuwania siarczków, a także zbadanie możliwości regeneracji wybranych sorbentów hybrydowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma typowy, by nie powiedzieć klasyczny układ. Składa się ze wstępu, celu pracy, 3 rozdziałów i wniosków. Ponadto znajdziemy tu wykaz symboli, skrótów i nazw zwyczajowych, spis literatury, a także spis tabel i rysunków. Opracowanie liczy 215 stron maszynopisu, 41 tabel, 98 rysunków, a także 162 merytorycznie starannie dobranych odnośników literaturowych stanowiących znakomite kompendium wiedzy dotyczące poruszanego tematu. Praca oparta jest na wynikach badań opublikowanych w 6 czasopismach o zasięgu międzynarodowym (Journal of Colloid and Interface Science – 1 praca, Przemysł Chemiczny – 5 prac). Większość tzn. 5 z tych prac bezpośrednio dotyczy problemu usuwania siarczków z różnego typu mediów, 6 pośrednio związana jest z jonitami hybrydowymi. Ponadto 1 praca ukazała się w cyklicznym wydawnictwie Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu – Nauki Inżynierskie i Technologie. Pan mgr inż. Łukasz Wilk jest także współautorem referatów wygłoszonych na prestiżowych konferencjach (Zjazdy Naukowe Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego – 2, Kongresy Technologii Chemicznej – 2, Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture” – 1) oraz współautorem 2 skryptów dla studentów.

Część literaturowa to przede wszystkim zwięzłe i precyzyjne opracowanie dotyczące zagadnień występowania, właściwości fizykochemicznych, metod unieszkodliwiania i usuwania jonów siarczkowych z roztworów wodnych. Doktorant zajmuje się nie tylko preparatyką, badaniami właściwości fizykochemicznych, ale także, co jest godne podkreślenia praktycznym wykorzystaniem otrzymanych sorbentów.

W części doświadczalnej mgr inż. Łukasz Wilk szczegółowo opisuje metodykę badań tj. sposób otrzymywania materiałów hybrydowych, analityczne metody pomiarowe i wykorzystywane procedury. Przedstawia także wykaz materiałów i odczynników oraz zastosowanych skrótów, co jest niezwykle pomocne przy studiowaniu pracy. Ta część pracy jest ważna, gdyż wprowadza czytelnika w koncepcję prowadzenia syntez i uzasadnia dalszy kierunek badań. W tym miejscu należy w zasadzie podkreślić trafność wyboru użytych do badań jonitów zarówno z grupy

żelowych jak i makroporowatych kationitów i anionitów na bazie polistyrenu usieciowanego diwinylobenzenem. Chociaż, jako osobie od lat wykorzystującej w swych badaniach jonity różnego typu, od razu nasuwa się mi pytanie - dlaczego nie zastosowano do badań żelowego anionitu usieciowanego diwinylobenzenem o grupach trimetyloamoniowych np. Amberlite IRA 402 tj. analogicznie do makroporowatego anionitu Amberlite IRA900Cl. Być może Doktorant na to pytanie będzie mógł udzielić odpowiedzi w trakcie obrony. Równie istotne byłoby porównanie jonitów o różnym stopniu usieciowania.

W rozdziale 1 Autor omawia właściwości fizykochemiczne, źródła pochodzenia oraz problemy wynikające z obecności związków siarki na –II stopniu utlenienia, metody ich usuwania. Rozdział 2 opisuje metody i procedury wykorzystywane do osiągnięcia założonych w ramach dysertacji celów. W rozdziale 3 przedstawiono badania sorpcji siarczków z wykorzystaniem polimerów hybrydowych zawierających tlenki żelaza(III), miedzi(II) i manganu(IV), ocenę ich właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych. W tym celu Autor przeanalizował wpływ m.in. masy sorbentu, czasu kontaktu faz, czy stężenia wyjściowego oraz wartości pH stosowanych roztworów. Analizą objęte zostały właściwości fizykochemiczne otrzymanych sorbentów takie jak typ matrycy, rodzaj grupy funkcyjnej, jej forma oraz pojemność sorpcyjna, a przede wszystkim rodzaj, typ i wielkość depozytu w formie tlenku metalu, czy proces desorpcji. Dla sorbentów o najlepszych właściwościach Doktorant przeprowadził analizę profili kinetycznych. Rozdział *Wnioski* to szczegółowe podsumowanie pracy – zarówno części literaturowej jak i uzyskanych w ramach dysertacji wyników (łącznie 13 stron) i rozdział ostatni to *Spis literatury*.

Zasadnicza część pracy, część eksperymentalna obejmowała otrzymanie trzech serii nowych jonitów z grupy tzw. HIX (opartych na tlenkach miedzi, manganu i żelaza), ocenę ich właściwości fizykochemicznych oraz sorpcyjnych pod kątem usuwania jonów siarczkowych. Doktorant doświadczenie sprawnego eksperymentatora łączy ze znajomością podstaw teoretycznych nowoczesnych metod instrumentalnych i ich wykorzystania do badań właściwości fizykochemicznych sorbentów - począwszy od tych podstawowych – jak wyznaczenie pojemności sorpcyjnej, poprzez te bardziej zaawansowane – skaningowej mikroskopii elektronowej z analizą dyspersji promieniowania rentgenowskiego – SEM-EDS, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera – FT-IR, rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej – XRD, analizy powierzchni

i struktury porowatej metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu i porozymetrii rtęciowej, czy wysokosprawnej chromatografii cieczowej – HPLC. Zarówno lektura części opisowej pracy jak i interpretacja uzyskanych wyników przekonywa mnie o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktoranta i dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych. Chociaż nadal aktualne pozostaje pytanie dotyczące potwierdzenia lub wykluczenia procesów utleniania-redukcji związków lub jonów żelaza, miedzi czy manganu w strukturze sorbentów hybrydowych chociażby za pomocą metody XPS.

Moim zdaniem za najważniejsze dokonania Doktoranta należy uznać:

1. Opracowanie serii nowych jonitów hybrydowych. W moim przekonaniu główny nacisk w pracy położony został na syntezę HIX oraz ocenę ich właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych. W dużym stopniu udało się to Doktorantowi zrealizować.
2. Dla każdej z grup polimerów hybrydowych - zawierających odpowiednio tlenki żelaza(III), tlenek miedzi(II) lub tlenki manganu(IV) wytypowanie tych o najkorzystniejszych właściwościach.
3. Wykazanie, że usuwanie jonów siarczkowych zachodzi nie tylko w oparciu o proces wymiany jonowej, ale wiąże się z powstawaniem cyklicznych form siarki, siarczków i polisulfidów, a także tiosiarczanów(VI) i oksosulfidów (w zależności od typu sorbentu).
4. Wykazanie, że właściwości fizykochemiczne uzyskanych polimerów hybrydowych miały istotny wpływ na przebieg procesu usuwania związków siarki z roztworów. Badane HIX różniły się m. in. szybkością i skutecznością usuwania siarczków oraz mechanizmem tego procesu w zależności od rodzaju zastosowanej polimerowej matrycy, wprowadzonego tlenku metalu, sposobu rozmieszczenia nieorganicznego depozytu w ich ziarnach i jego dostępność dla siarczków zawartych w roztworze oraz formy jonowej grup funkcyjnych. Doktorant zastosował w tym celu szeroką gamę nowoczesnych technik analitycznych i instrumentalnych.
5. Analizę jakościową produktów usuwania jonów siarczkowych w oparciu o zaproponowane wcześniej mechanizmy procesu.

Wyniki badań zaprezentowano w sposób uporządkowany, zwarty i komunikatywny, a omówienie ich jest rzeczowe i wyczerpujące. Formalny sposób prezentacji wyników w formie

tabel i wykresów nie budzi większych zastrzeżeń, a podrozdziały w których przedstawiono dyskusję uzyskanych wyników świadczą o konsekwentnym realizowaniu założonych celów badawczych. Widać, że mgr inż. Łukasz Wilk włożył w wykonanie pracy wiele trudu. Zgromadził duży materiał badawczy, przeprowadzonym badaniom poświęcił wiele czasu i energii, a uzyskane rezultaty opisał w sposób rzetelny i kompleksowy. Każde zagadnienie zostało szczegółowo przeanalizowane, co wiązało się także z posiadaniem dużego zasobu wiedzy, czego wyrazem jest część literaturowa.

Przytoczone uwagi i wątpliwości nie podważają w żadnej mierze wartości rozprawy i mojej pozytywnej jej oceny. Z edytorskiego punktu widzenia recenzowana praca doktorska przygotowana jest starannie, materiał przedstawiony jest w sposób logiczny, rysunki i tabele są czytelne i przejrzyste. Spis literatury zawierający 162 pozycje przygotowany jest w sposób poprawny. Co prawda Doktorant nie ustrzegł się drobnych niedociągnięć językowych, czy sformułowań żargonowych, ale oczywistym jest, że takie mankamenty są nieuniknione i nie mają one żadnego wpływu na stronę merytoryczną pracy. Jedyne z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na kilka z nich. Nie zostały one uwzględnione w trakcie redagowania tej wersji pracy:

- Str. 6 i wykaz skrótów. Zgodnie z nomenklaturą IUPAC powinniśmy posługiwać się pojęciem stopnia utlenienia zamiast wartościowości. Dyskusyjne jest także samo określenie 'związki siarki dwuwartościowej' – zapewne chodzi o związki siarki na –II stopniu utlenienia.
- Str. 49 W odniesieniu do wartości pH roztworów należy mówić o wysokim lub niskim pH, a nie o pH dużym lub małym.
- Str. 57 Tabela 8. Należy ujednoczyć nazewnictwo stosowanych w pracy odczynników, np. siarczan(VI) miedzi(II) – a nie siarczan miedzi(II), siarczan(VI) żelaza(III) i amonu – a nie amonu żelaza(III) siarczan, tiosiarczan(VI) sodu – a nie tiosiarczan sodu, chromian(VI) potasu – a nie chromian potasu oraz sól disodowa kwasu etylenodiaminotertaoctowego – a nie *di*-Sodu wersenian.
- Str. 59 Nazewnictwo. W opisie cyfra arabska, a nie rzymska odnosi się do ilości cykli wprowadzania tlenków metali, np. #Mn1.

Str. 70 Posługujemy się metodą AAS a nie ASA. Metody tej nie opisano w odniesieniu do oznaczeń jonów manganu (str. 66).

Str. 89 Uzyskane wyniki badań nie mogły być wprowadzane do modeli kinetycznych, ale raczej należało stwierdzić, że do opisu parametrów kinetycznych stosowano wytypowane modele - przy czym ten fragment, przy obecnym stanie pracy, jest już mało aktualny i należałoby go usunąć. Podobnie inne fragmenty związane z modelami kinetycznymi PFO, PSO i ID, jak np. z wykazu skrótów ze str. 5.

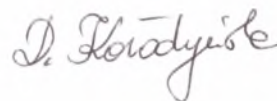
Str. 105 Raczej cząsteczki, a nie cząstki siarki elementarnej. Podobnie prawidłowym określeniem jest wyrażenie 'oksoaniony', a nie 'oksyaniony' (str.117).

Str. 106 Nie bardzo jasne jest pojęcie 'reduktywnej dysocjacji tlenków żelaza(III)'.

Str. 121 Tak otrzymany sorbent, zawierający $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zadawano NaOH – raczej kontaktowano z roztworem NaOH.

Reasumując, uważam, że cel pracy został zrealizowany, a postawione przez Autora tezy znalazły potwierdzenie w oryginalnych wynikach. Rozprawę Doktoranta uważam za bardzo interesującą. Jej tematyka jest istotna z punktu widzenia praktycznych zastosowań. Wyniki wraz z przedstawioną interpretacją, opracowanymi mechanizmami i analizą jakościową produktów oraz szeroko zakrojoną perspektywą są bardzo cenne z punktu widzenia usprawnienia metod usuwania jonów siarczkowych z roztworów wodnych.

Biorąc powyższe pod uwagę oraz fakt, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom zawarte w Dz. U. nr 65, Ustawa 595 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Łukasza Wilka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Lublin, 15.12.2017