



Lublin, 31.08.2016r.

Dr hab. inż. Wojciech Franus, prof. PL
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Geotechniki
w.franus@pollub.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej pt.:
„Wykorzystanie zeolitów z popiołów lotnych do usuwania wybranych jonów
metali ciężkich”

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Joanna Kyzioł-Komosińska, Prof. IPIŚ PAN.

Podstawa opracowania

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Pismo dr hab. inż. Stanisława Pruska, Dyrektora Naczelnego Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach z dnia 5 lipca 2016 r.

1. Tematyka i zawartość rozprawy

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej są badania doświadczalne dotyczące możliwości wykorzystania zeolitów z popiołów lotnych do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Na potrzeby realizacji niniejszej pracy niezbędne było określenie badaniami laboratoryjnymi: pojemności sorpcyjnej materiałów zeolitowych, optymalizacji warunków procesu usuwania tych zanieczyszczeń oraz ich podatność do uwalniania, która determinuje sposób postępowania ze użytymi sorbentami.

Zanieczyszczenie wód podziemnych i powierzchniowych ma szczególne znaczenie ze względu na funkcję jaką pełni woda w przyrodzie i życiu człowieka. Rola jaką odgrywa woda sprawia iż konieczne jest nie tylko racjonalne i oszczędne gospodarowanie jej zasobami, ale również ochrona przed zanieczyszczeniami. Jedno z głównych źródeł jej zanieczyszczeń stanowią jony metali ciężkich, które ze względu na ich właściwości toksyczne są ważnym zagrożeniem dla zdrowia ludzi oraz fauny i flory. Zanieczyszczenia te przedostają się do środowiska w wyniku zrzutów nieoczyszczonych bądź niewystarczająco oczyszczonych ścieków komunalnych i przemysłowych. Ze względu na zróżnicowany skład chemiczny tych zanieczyszczeń (m.in. rodzaj metali, stopień ich rozproszenia), i stale wzrastające wymagania, co do jakości wody i ścieków odprowadzanych do środowiska, do ich oczyszczania stosuje się coraz bardziej wyrafinowane i złożone metody: mechaniczne, biologiczne chemiczne i fizykochemiczne. Metody te wykorzystują bardzo zróżnicowane procesy technologiczne oczyszczania ścieków m. in. sedymentacje, filtracje, nityfikacje, chemiczne strącanie, procesy membranowe, wymianę jonową, adsorpcję. Ich główną wadą jest jednak wysoki koszt stosowania oraz powstające podczas procesu osady zawierające usuwane zanieczyszczenia.

Stosunkowo nową perspektywę w kierunku usuwania metali ciężkich z wód i ścieków stanowią metody sorpcyjne (wymiana jonowa i adsorpcja) wykorzystujące jako sorbenty zeolity syntetyczne powstałe w procesie konwersji z popiołów lotnych. Właściwości otrzymanych materiałów zeolitowych wpływające na efektywność i wydajność procesu usuwania metali ciężkich, jak również korzyści ekonomiczne i środowiskowe w pełni uzasadniają ich wykorzystanie.

Dlatego nadal, mimo ciągle rosnącej intensywności prac nad otrzymywaniem nowych materiałów sorpcyjnych, modyfikowaniem ich struktur problematyka podjęta przez Doktorantkę jest niezwykle aktualna, a celowość badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej jest bezdyskusyjna.

Praca powstała pod opieką naukową Pani Prof. dr hab. inż. Joanny Kyzioł-Komosińskiej jako promotora, w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w

Zabrze. Zespół naukowy pod kierownictwem Pani Profesor legitymuje się znaczącymi osiągnięciami w zakresie badań procesów sorpcyjnych, co zapewniło wysoki poziom merytoryczny badań wykonanych na potrzeby recenzowanej rozprawy.

2. Ocena redakcyjna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej liczy 170 numerowanych stron. Tuż po stronie tytułowej znajdują się podziękowania, następnie abstrakt w języku angielskim i spis treści. Pracę rozpoczyna krótkie wprowadzenie, w którym Autorka przedstawia tło merytoryczne podjętych badań. Kolejny rozdział to tezy badawcze i cele pracy, a następny rozdział to 47 stronicowy przegląd literaturowy. Ta część rozprawy została napisana z należytą dokładnością i dużą kompetencją. Pokazuje wymagane przy pracach doktorskich spore rozeznanie Doktorantki w literaturze związanej z tematyką pracy. Część literaturowa podzielna została na 3 elementy składowe. Pierwszy z nich przedstawia podstawy prawne gospodarki wodno-ściekowej w Polsce, omówione w nim zostały źródła zanieczyszczeń metalami ciężkimi i ich szkodliwy wpływ na organizmy żywe. W drugim Autorka omawia minerały z grupy zeolitów uwzględniając ich budowę, klasyfikację, właściwości sorpcyjne charakterystykę i zdolności sorpcyjne. Rozdział związany z przeglądem literaturowym kończy część opisująca mechanizm procesu sorpcji z uwzględnieniem procesów wiązania metali ciężkich, kinetyki tego procesu, współczynnika opóźnienia i podatności na uwolnienie zabsorbowanych metali.

Doktorantka w bardzo elegancki sposób dokonała kompilacji najbardziej wartościowych zagadnień udowadniając doskonałe rozeznanie w tak obszernej literaturze przedmiotu (129 pozycji) i znakomitą erudycję. Na uwagę zasługuje również trafność wyboru poruszanych zagadnień, dzięki której pośród ogromu doniesień literaturowych można zauważyć powód do podejmowania oryginalnych wątków opisywanych w dalszej części badań własnych.

Kolejne rozdziały stanowią składowe części doświadczalnej recenzowanej rozprawy. Rozpoczyna je krótka 2-stronicowa charakterystyka materiałów zeolitowych użytych do badań oraz zdecydowanie bardziej rozbudowana część

metodyki badań obejmująca badania właściwości fizykochemicznych, zdolności sorpcyjnych, wyznaczenie parametrów w równaniach izoterm, wyznaczenie współczynnika opóźnienia migracji, kinetykę procesu wiązania jonów metali ciężkich podatność na uwalnianie zabsorbowanych jonów. Najważniejszymi elementem tej części pracy są rozdziały IV. 3 – Dyskusja wyników, IV.3. Wnioski stanowiące razem 93 strony maszynopisu. To właśnie po zawartości tych rozdziałów można poznać kunszt warsztatu naukowego Doktorantki i umiejętności dostrzeżenia zależności pomiędzy uzyskanymi wynikami. Pozwoliło to na wyjaśnienie natury oddziaływań zeolitów wybrane metal ciężkie. Pracę kończy spis bibliografii, tabel i rysunków.

Strukturę recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam jako poprawną, sugeruje jedynie zmianę kolejności rozdziałów drugiego i trzeciego, ponieważ tezy badawcze i cele pracy ściśle wynikają z analizy przeglądu literaturowego.

Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem, a układ jest logiczny i spójny (za wyjątkiem patrz uwaga wyżej), co odpowiada dobrym standardom przyjętych dla tego typu rozpraw. Cała praca napisana jest poprawną polszczyzną, a precyzyjny, jasny styl i zwarta narracja sprawia, że pracę czyta się dobrze. Jedynie rozdział obejmujący wyniki badań zdolności sorpcyjnych, ze względu na ogromną ilość danych z eksperymentów laboratoryjnych jest trudny do wnikliwej analizy.

Nieliczne błędy terminologiczne, sformułowania żargonowe oraz drobne błędy językowe przedstawiam poniżej:

- *w pracy stosowana jest pisownia zeolitu naturalnego jako klinoptylolitu – poprawna pisownia tego minerału to klinoptilolit (Bolewski, Manecki 1993), - niestety bardzo często nieprzestrzegana zwłaszcza w literaturze chemicznej,*
- *niekonsekwentny sposób cytowania literatury, sugeruję również uzupełnienie literatury (z zakresu sorpcji jonów metali ciężkich na klinoptilolicie i badań w podczerwieni) o niektóre prace zespołów Tomasza Bajdy, Jolanty Warchoły czy Włodzimierza Mozgawy,*
- *strona 18, Autorka myli pojęcia rud metali z nazwami minerałów rudnych, wymienia raz „rudy miedzi, cynku” a raz minerały rudne którymi są „sfaleryt i galena”,*

- strona 32, „mordent” powinno być mordenit,
- strona 33, „ładunek rekompensowany” powinno być ładunek kompensowany,
- strona 35, niekonsekwentny zapis raz Si:Al, innym razem Si/Al,
- strona 35, poprawne jest stwierdzenia dealuminacja nie zdealuminacja,
- strona 43, brak odnośnika w tekście do rysunku 12,
- strona 58 i 63, ujednoczyć jednostki CEC,
- strona 63 „zeolity były praktycznie monomineralne” stwierdzenie żargonowe,
- strona 63 „nie przereagowanego” prawidłowa pisownia nieprzereagowanego.

Moje uwagi, co do strony redakcyjnej nie obniżają oceny rozprawy jako wartościowego opracowania naukowego. Bardzo pozytywnie oceniam sposób prezentacji niektórych zestawień graficznych – schematów, tabeli rysunków.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

W badaniach, które przeprowadzono na potrzeby recenzowanej rozprawy doktorskiej wykorzystano zeolity syntetyczne otrzymane z popiołów lotnych oraz najczęściej występujący w przyrodzie zeolit naturalny – klinoptilolit, jako potencjalne sorbenty metali ciężkich obecnych w roztworach wodnych. Proces sorpcji metali badany był dla zeolitów syntetycznych o typie struktury: sodalitu, Na-P1 i Na-X. Metale ciężkie wybrane do badań to Cr(III), Cu(II), Zn(II) i Cd(II). Dla wszystkich wybranych do badań materiałów zeolitowych wykonano analizy składu mineralnego metodą XRD i zawartość grup funkcyjnych FTIR, właściwości teksturalnych (powierzchnia właściwa, całkowita powierzchnia porów, powierzchnia mikroporów, objętość mikroporów i średnia średnica porów) oraz właściwości fizykochemiczne obejmujące pojemność jonowymienną, gęstość objętościową, porowatość i pH. Dla wszystkich materiałów zeolitowych określono wpływ stężenia początkowego, rodzaju anionu i pH roztworu na ich zdolności sorpcyjne. Przeprowadzone badania potwierdziły fakt, iż zeolity syntetyczne są lepszymi sorbentami względem metali ciężkich w stosunku do klinoptilolitu. Kolejnym kryterium oceny możliwości stosowania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych był wpływ dawki na ich zdolności sorpcyjne. W wyniku analiz uzyskanych wyników badań laboratoryjnych Autorka stwierdza, iż zmniejszenie dawki zeolitu przy tej samej objętości roztworów powoduje wzrost pojemności

sorpcyjnej przy jednoczesnym zmniejszeniu pojemności retencyjnej. Obliczone parametry izoterm sorpcji (za pomocą trzech równań Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza) wykazały że proces sorpcji najlepiej opisuje izoterma Langmuira, która jest charakterystyczna dla procesu chemisorpcji, natomiast wartość parametru E z równania Dubinina-Raduszkiewicza wskazuje na proces wymiany jonowej. Dodatkowo, zbadany został również współczynnik opóźnienia migracji, który jest ważnym parametrem w projektowaniu przepuszczalnych barier reaktywnych. Wartości tego współczynnika dla zeolitów syntetycznych wskazują praktyczną możliwość ich stosowania w tego typu technologiach. Wyniki otrzymane w pracy wskazują, że zeolity z popiołów lotnych z powodzeniem mogą być stosowane jako sorbenty metali ciężkich. Co istotne, posiadają one lepsze właściwości sorpcyjne niż powszechnie występujący w przyrodzie zeolit naturalny – klinoptilolit. Tak więc z punktu widzenia ochrony środowiska wykorzystanie do produkcji zeolitów odpadów w postaci popiołów lotnych jest znacznie bardziej uzasadnione niż eksploatacja złóż naturalnych, która zawsze pociąga za sobą w różnym stopniu negatywne oddziaływanie na obszary objęte działalnością górnictwem.

Po analizie treści lektury przedstawionej do recenzji pracy pod względem merytorycznym nasuwa mi się kilka uwag i komentarzy, które powinny być wyjaśnione podczas publicznej obrony:

- czym podyktowany był taki wybór metali ciężkich wytypowanych do badań?
- jaki jest potencjał aplikacyjny opracowanego rozwiązania?
- czy autorka rozważa możliwość utylizacji przepracowanych sorbentów, jeśli tak, to w jakim kierunku?

Wskazówką, kierunkiem badawczym na przyszłość może być wykorzystanie do nowych badań ścieku rzeczywistego, a nie tylko roztworów modelowych, gdzie nie występuje zjawisko selektywności. Taka analiza jednoznacznie potwierdziłaby przydatność zeolitów syntetycznych jako sorbentów metali ciężkich.

Podsumowanie

Mimo drobnych niedociągnięć redakcyjnych wymienionych w recenzji i niewielkich uwag merytorycznych sądzę, że w rozprawie doktorskiej znajdują się wartościowe dane, które mogą być uznane za nowatorskie. Uzyskane rezultaty badań mają w głównej mierze charakter teoretyczny, jednakże stanowią dobrą bazę do dalszych prac badawczych ukierunkowanych na zastosowania praktyczne.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska **mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej pt.: „Wykorzystanie zeolitów z popiołów lotnych do usuwania wybranych jonów metali ciężkich”** spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Stosownie do powyższego, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr **Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Handwritten signature and initials in blue ink, consisting of a stylized signature followed by the letter 'S'.