

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

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej, wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Joanny Kyzioł-Komosińskiej, prof. IPIŚ PAN w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach, została opracowana na podstawie Umowy o Dzieło nr FA/4/7/16/171, zawartej z Głównym Instytutem Górnictwa, reprezentowanym przez Z-cę Naczelnego Dyrektora GIG ds. Geoinżynierii i Bezpieczeństwa Przemysłowego – prof. dr hab. inż. Janem Wachowiczem i przez Z-cę Naczelnego Dyrektora GIG ds. Finansowo-Ekonomicznych mgr Aleksandrą Mraczek-Krzak, w dniu 4 lipca 2016.

Recenzja uwzględnia wymagania określone dla rozpraw doktorskich w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami, tj.: rozprawa doktorska przygotowywana pod opieką promotora powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazywać ogólną i uporządkowaną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Praca doktorska pt. „Wykorzystanie zeolitów z popiołów lotnych do usuwania wybranych jonów metali ciężkich” stanowi opracowany maszynopis wydrukowany komputerowo, liczący 166 stron tekstu, w tym: 23 tabele, 40 rysunków i 134 cytowanych pozycji bibliograficznych, związanych z zakresem pracy. Tekst podzielony jest na cztery części, w skład których wchodzi osiem zasadniczych rozdziałów. Podstawowa problematyka określona w tytule pracy, w tym cele i teza, zostały sformułowane w częściach I i II. Część III ma charakter wprowadzenia w problematykę zagadnień gospodarki ściekowej, metod usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków, ze szczególnym uwzględnieniem stosowania zeolitów naturalnych i syntetycznych, jak również prowadzone są rozważania na temat mechanizmu procesu sorpcji. Czwarta część pracy jest doświadczalna i dotyczy ściśle tematu rozprawy, tj.: materiału badawczego, metodyki badań, przedstawienia wyników badań wraz z ich dyskusją i sformułowanie wniosków. Ta część pracy stanowi fundament rozprawy doktorskiej.

Doktorantka stawia w rozprawie tezę, że syntetyczne zeolity uzyskane na bazie popiołów lotnych mogą stanowić alternatywne sorbenty jonów metali ciężkich w technologii oczyszczania wód i ścieków ze względu na ich efektywne usuwanie z roztworów wodnych w procesie sorpcji, jednocześnie zapewniając wyższy stopień usuwania tych jonów w porównaniu do zeolitu naturalnego – klinoptylolitu. Równocześnie zeolity syntetyczne mogą być wykorzystane w remediacji kwaśnych wód i ścieków oraz jako materiał w technologii przepuszczalnych barier aktywnych do usuwania jonów metali ciężkich z wód podziemnych.

Właściwości sorpcyjne zeolitów są znane i od wielu lat zeolity stosowane są w różnych gałęziach przemysłu. Prowadzone są również badania w wielu ośrodkach na świecie, w tym również w Polsce, nad zastosowaniem zeolitów do oczyszczania wód i ścieków. Jednak reakcje wymiany jonowej w zakresie wysokich stężeń początkowych metali w roztworach, zachodzące w zeolitech syntetycznych, podjęte w recenzowanej rozprawie, są zwykle pomijane.

Ten fakt stał się przyczynkiem do podjęcia pracy, której celami było: (i) wyznaczenie pojemności sorpcyjnej zeolitów syntetycznych w stosunku do jonów Cr(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II), (ii) porównanie zdolności sorpcyjnych zeolitów syntetycznych ze zdolnościami sorpcyjnymi klinoptylolitu

– zeolitu naturalnego, (iii) określenie mechanizmu wiązania jonów metali, (iv) wyznaczenie podatności na uwalnianie zasorbowanych przez zeolity jonów metali, (v) określenie szybkości procesu sorpcji oraz (vi) ocena współczynnika opóźnienia migracji jonów metali przez badane zeolity. Uważam zatem, że wybór problematyki badawczej i obszaru badań, a w konsekwencji zakresu pracy, w tym tytuł rozprawy są uzasadnione i trafne.

Dla przyjętej tezy pracy zaplanowano w sposób przemyślany i metodyczny cykl badań, który pozwolił na realizację określonych w pracy celów. A zatem układ pracy, treść poszczególnych rozdziałów, dobór metod badawczych i konsekwentne przeprowadzenie eksperymentów wraz z interpretacją wyników układają się w logiczny ciąg zadań, w którym określono problem, metodę jego rozwiązania i jej weryfikację oraz sformułowanie wniosków.

Na szczególną uwagę rozprawy zasługuje część dotycząca metodyki i wyników badań własnych wraz z ich dyskusją (rozdział IV.3.), w której Autorka przedstawiła wyniki badań laboratoryjnych i ich interpretację, co stanowi ponad 50% treści pracy.

Materiałem badawczym były syntetyczne zeolity typu sodalitu, Na-P1 i NaX oraz naturalny zeolit – klinoptylolit, dla których oznaczono: (i) skład mineralny i chemiczny, (ii) powierzchnię właściwą, (iii) wielkość i rozkład porów, (iv) pojemność wymiany kationów (CEC), (v) pojemność buforową, (vi) powierzchniowe grupy funkcyjne, (vii) pH, (viii) zdolności sorpcyjne Cr(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II) dla roztworów chlorków i siarczanów (uwzględniono przy tym różne wartości pH roztworu, zróżnicowane stężenia początkowego jonu, dwie dawki zeolitu). Na podstawie wyników badań wyznaczono parametry w równaniach izoterm Freundlich, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza, co pozwoliło na określenie: (i) mechanizmu wiązania jonów metali oraz (ii) współczynnika opóźnienia migracji. Określono także (i) kinetykę procesu wiązania jonów metali przez zeolity (wykorzystano równania empiryczne pseudo-pierwszego rzędu Lagergren'a i pseudo drugiego rzędu) oraz (ii) podatność na uwalnianie zasorbowanych jonów (wykorzystano 4-stopniową sekwencyjną ekstrakcję chemiczną - metoda BCR).

Mnogość i kompleksowość oznaczeń różnych parametrów w różnych wariantach warunków prowadzenia eksperymentów wskazuje na bardzo wnikliwe podejście do problemu naukowego, obszerną wiedzę teoretyczną i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej. Takie podejście do zagadnienia zaowocowało uzyskaniem olbrzymiej ilości wyników badań oraz wyznaczonych (obliczonych) parametrów, zestawionych w tabelach lub też przedstawionych na rysunkach. Komentarz tekstowy stworzony przez doktorantkę dla tych wyników jest bardzo czytelny i klarowny, zaś ta imponująca ilość wyników mogłaby stanowić podstawę dla co najmniej kilku dobrych publikacji.

Uzyskane wyniki badań doktorantka szczegółowo dyskutuje, porównując je do danych literaturowych, w szczególności właściwości fizykochemiczne badanych zeolitów, określenie wpływu stężenia początkowego roztworów, rodzaju grupy funkcyjnej na powierzchni zeolitów i pH roztworów na zdolności sorpcyjne zeolitów: klinoptylolitu oraz sodalitu, Na-P1 i NaX. Szkoda, że nie porównano do danych literaturowych: (i) wpływu dawki sorbentu na zdolności sorpcyjne zeolitów, (ii) wyznaczonych parametrów izoterm sorpcji i współczynnika opóźnienia, (iii) kinetyki sorpcji, (iv) trwałości połączeń zasorbowanych jonów.

Z badań wynika jednoznacznie, że wartości większości parametrów tekstualnych zeolitów syntetycznych (powierzchnia właściwa, objętość porów, powierzchnia mikroporów, porowatość, pojemność wymiany kationów) są zdecydowanie wyższe od klinoptylolitu. Zeolity syntetyczne wykazują kilka-, a nawet kilkunastokrotnie wyższą zdolność wiązania jonów metali ciężkich (Cr(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II)), praktycznie w całym zakresie badanych stężeń początkowych roztworów (0,1-1000 mg/dm³ dla Cr i 0,1-5000 mg/dm³ dla Zn, Cd i Cu) w porównaniu do klinoptylolitu.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego jonów w roztworze wzrastała ilość zasorbowanych jonów metali przez wszystkie zeolity. Stopień ich usunięcia z roztworu, w przypadku zeolitów syntetycznych w zakresie stężeń początkowych 0,1-1000 mg/dm³ (500 mg/dm³ dla jonów Cr(III)) był na bardzo wysokim poziomie 95-100% i nie zależał od pH roztworu i rodzaju anionu w

przeciwieństwie do klinoptylolitu, dla którego obserwowano spadek stopnia usunięcia jonów z roztworu, a ich sorpcji towarzyszył spadek pH roztworu równowagowego.

Stwierdzono, że mniejsza dawka zeolitu, przy tej samej objętości roztworu, powoduje wzrost ich pojemności sorpcyjnej i zmniejszenie pojemności retencyjnej.

Autorka na podstawie wyznaczonych parametrów izoterm sorpcji określiła mechanizm sorpcji jonów metali przez zeolity w całym badanym zakresie stężeń podsumowując (str. 110-111), że proces ten ma charakter sorpcyjno-jonowymienny, przy czym dla zeolitu naturalnego jest to adsorpcja fizyczna i wymiana jonowa, zaś dla zeolitów syntetycznych adsorpcja fizyczna, jak również chemisorpcja oraz wymiana jonowa. Autorka jednocześnie zwraca uwagę, że w przypadku jonów Cr(III) sorpcja na zeolitach syntetycznych ma charakter chemisorpcji i wymiany jonowej. Jednakże w tym ostatnim przypadku (zeolity syntetyczne i jony Cr(III)) dokonano pewnego uogólnienia, bowiem proces sorpcji jonów Cr(III) w całym badanym zakresie stężeń, jak wskazują wyznaczone parametry izoterm sorpcji, ma charakter chemisorpcji tylko dla zeolitów typu sodalitu i Na-P1 w określonych warunkach pH roztworu w obecności określonego anionu w roztworze, co było zresztą dyskutowane na str. 100 i 103.

W tym samym podsumowaniu (str 110-111) doktorantka stwierdza, że istnieją różne mechanizmy sorpcji (fizyczna, chemisorpcja i wymiana jonowa) badanych jonów metali ciężkich na badanych zeolitach w dwóch rozważanych zakresach stężeń roztworów. Jest to prawda, jednakże z zestawienia w tabelach 14-17 oraz z komentarza w tekście do tych tabel wynika, że praktycznie w II rozważanym zakresie stężeń roztworów, niezależnie od typu zeolitu, pH roztworu i jakości anionu, sorpcja ma charakter adsorpcji fizycznej lub adsorpcji fizycznej i wymiany jonowej, podczas gdy w I zakresie rozważanych stężeń dominują chemisorpcja i wymiana jonowa lub adsorpcja fizyczna i chemisorpcja. Wyjątkiem jest sorpcja Cd(II) na sodalicie, która ma charakter adsorpcji fizycznej i wymiany jonowej niezależnie od pH roztworu i jakości anionu.

Wyniki badań kinetyki sorpcji wykazały, że na klinoptylolicie sorpcja jonów metali zależała od rodzaju metalu, anionu i pH roztworu, a także stężenia metalu w roztworze początkowym. W przypadku zeolitów syntetycznych, przy niskich stężeniach jonów metali w roztworze, niezależnie od pH roztworu i niezależnie od rodzaju anionu już po kilku minutach kontaktu, jony były wiązane ze skutecznością powyżej 98%. Stwierdzono przy tym, że dyfuzja wewnątrz cząsteczkowa nie jest jedynym mechanizmem determinującym szybkość procesu sorpcji.

Rozważania dotyczące trwałości połączeń zabsorbowanych jonów metali ciężkich, rozumianych jako podatność na ich uwalnianie, określono metodą sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, która na podstawie form występowania metali stwarza możliwość ich oceny pod względem biodostępności, migracji, kumulacji, toksyczności rozpuszczalności czy sorpcji. Poznanie mechanizmu immobilizacji chemicznych form metali pozwala na zmniejszenie zagrożenia dla środowiska wodnego. Stwierdzono, że z zeolitu naturalnego jony Cu(II), Zn (II) i Cd (II) łatwiej są uwalniane (związane są z frakcją jonowymienną i węglanową) w porównaniu do syntetycznych, które wykazują pod tym względem niższą podatność, w szczególności przy niższych stężeniach metali w roztworach.

Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie, że zeolity syntetyczne mogą być wykorzystywane w remediacji kwaśnych ścieków lub odcieków ze składowisk, a także stosowane w technologii barier reaktywnych. Stwarza to okazję, do zastąpienia zeolitów naturalnych syntetycznymi, jako sorbentów, w procesach oczyszczania wód i ścieków.

Podsumowaniem całej rozprawy jest dziewięć wniosków, sformułowanych w ostatnim rozdziale pracy, które w pełni dowodzą tezę.

Tematyka pracy stanowi szeroki zakres zagadnień, doktorantka uwzględniła wiele różnych czynników, mogących mieć wpływ na sorpcję jonów metali ciężkich przez zeolity. Z pewnością olbrzymia ilość danych uzyskanych w wyniku badań mogła przyczynić się do faktu, iż Autorce nie udało się uniknąć pewnych usterek. Zestawione poniżej uwagi edytorskie i redakcyjne, krytyczne oraz sugestie lub uwagi stanowiące podstawy do dyskusji, mogą w przypadku opublikowania dzieła w postaci monografii przyczynić się do poprawy jego jakości.

Uwagi edytorskie i redakcyjne

1. Cytowanie więcej niż dwóch pozycji literaturowych w tekście powinno wykazywać porządek alfabetyczny lub wg roku wydania.
2. Na rysunkach 5 - 8 (diagramy Eh-pH dla Cr, Cu, Zn i Cd) brak niektórych jonów cytowanych w tekście.
3. Cytowane gęstości metali wymagają korekty.
4. Zapisane wzory chemiczne smitsonitu i willemitu powinny być pozbawione zapisu w postaci jonowej.
5. Cytowanie siedmiu głównych grup wtórnych jednostek strukturalnych zeolitów za pozycją literaturową z 2012 roku (str. 35) wskazywałoby, że to autorzy tej pozycji stworzyli tę klasyfikację. Tymczasem klasyfikacja ta znana jest co najmniej od 30 lat. Należy zatem skorygować ten zapis i dotrzeć do źródła.
6. Brak powołania w tekście na rysunki 12, 13, 20.
7. Niektóre rysunki są mało czytelne.
8. Brak powołania w tekście na tabelę 8.
9. W charakterystyce zeolitów syntetycznych (rozdz. III.2.3.) moim zdaniem brakuje ich wzorów chemicznych. Równocześnie brakuje w tym rozdziale syntetycznej tabeli z podstawowymi właściwościami opisywanych zeolitów syntetycznych, identycznej, jak zrobiono to dla zeolitów naturalnych (tab. 6).
10. Brak opisu ostatniej kolumny w tabeli 7.
11. W tabelach 8 i 14 brak objaśnień zastosowanych skrótów.
12. Kilka pozycji literaturowych cytowanych w tekście nie znajduje odpowiedników w *Bibliografii*.
13. W rozdziale IV.3.4. *Wyznaczenie parametrów izoterm sorpcji i współczynnika opóźnienia* dokonano podziału tekstu na jeden podrozdział IV3.4.1. *Wyznaczenie parametrów izoterm sorpcji*, natomiast brakuje podrozdziału IV3.4.2., który dotyczyłby oszacowania wartości współczynnika opóźnienia. Taki akapit oczywiście znajduje się w rozdziale głównym, ale powinien być on oznaczony jako osobny podrozdział z podziałem na zeolit naturalny i zeolity syntetyczne, podobnie jak w rozdziale IV.3.4.1.
14. W rozdziale IV.3.6. *Trwałość połączeń zabsorbowanych jonów* dokonano podziału tekstu tylko na jeden podrozdział IV.3.6.1. *Wpływ stężenia jonów chlorkowych na podatność na uwalnianie zabsorbowanych jonów metali przez zeolity*, natomiast brakuje podrozdziału IV.3.6.2., który dotyczyłby jonów siarczanowych. Wprawdzie wpływ stężenia jonów siarczanowych na podatność na uwalnianie zabsorbowanych jonów metali przez zeolity jest częściowo komentowany w rozdziale głównym, ale dla przejrzystości pracy te fragmenty tekstu powinny być w drugim podrozdziale.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne, dotyczące zawartości merytorycznej rozprawy doktorskiej

1. Skład chemiczny badanych zeolitów (tab. 12) jest praktycznie składem chemicznym materiału zeolitowego powstałego po syntezie z dominującą rolą określonego zeolitu. Jednakże istnieją w tym przypadku pewne wątpliwości.
 - Dlaczego w składzie chemicznym nie oznaczono strat prażenia, które w pewien sposób mogłyby wskazywać na udział zeolitów w materiale badawczym?
 - Czym tłumaczyć wysoką zawartość Fe_2O_3 i CaO w produktach po syntezie, skoro w popiele wyjściowym jest ich zdecydowanie mniej, a w syntezie jako dodatek zastosowano jedynie NaOH (i H_2O)?
 - Znany skład chemiczny materiału wyjściowego stwarza możliwość obliczenia udziału dominującego zeolitu w cytowanych w tabeli 12 materiałach. Z przeliczeń tych wynika, że udział określonego zeolitu w badanym materiale nie przekracza 30 %wag. (np. w materiale sodalitowym zawartość sodalitu wynosi ok. 27 %wag.). Proszę zatem wyjaśnić, czy zawartość zeolitu w materiale badawczym mogła mieć wpływ na wyniki badań. Jeśli tak, to które z nich mogą być obciążone takim wpływem.

2. Dlaczego na dyfraktogramach badanych zeolitów (rys. 16) brak informacji nt. pozostałych składników mineralnych, o których mowa w tekście (str. 63), a których refleksy są obecne na dyfraktogramach.
3. W roztworach po sorpcji, po ustaleniu równowagi, oznaczano tylko jony metali, które były przedmiotem badań. Nie wiadomo jednak, czy z zeolitów syntetycznych nie były ługowane składniki chemiczne w nich zawarty do roztworów. Jakie są możliwości takiego procesu?

Pozostałe, oczywiście pomyłki zaznaczyłem w tekście i udostępnię w razie potrzeby Autorce przy przygotowywaniu pracy do druku.

Przedłożone uwagi krytyczne i sugestie nie mają wpływu na wysoki poziom rozprawy, a niektóre z nich mogą stanowić przyczynek jedynie do dyskusji naukowej.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej pt. „Wykorzystanie zeolitów z popiołów lotnych do usuwania wybranych jonów metali ciężkich”, wykonana pod opieką promotorską prof. dr hab. inż. Joanny Kyzioł-Komosińskiej, prof. IPIŚ PAN, jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, zarówno od strony koncepcyjnej, doświadczalnej, jak i interpretacyjnej, dotyczy zagadnień związanych z możliwościami usuwania jonów metali z wód i ścieków przy zastosowaniu syntetycznych zeolitów jako sorbentów. Przyjęta koncepcja pracy i metodyka badań, prawidłowa interpretacja wyników, a także trafne wnioski wskazują jednoznacznie, że doktorantka wykazała się profesjonalną wiedzą teoretyczną, co pozwoliło na realizację przyjętych celów rozprawy.

Treść rozprawy wykazuje dużą wartość naukową i świadczy o zdolności, umiejętności i gotowości doktorantki do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej spełnia warunki określone w art. 13, ustęp 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) i wnoszę do Rady Naukowej Głównego Instytutu Górniczego o dopuszczenie mgr Patrycji Antoszczyszyn-Szpickiej do dalszych czynności przewodu doktorskiego.

