



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, 16 kwietnia, 2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Agaty PRZEWŁOCKIEJ**
pt.: „**Biosorpcyjne usuwanie mieszaniny jonów Ni(II), Pb(II) oraz Zn(II) z roztworu wodnego przy zastosowaniu złoża alginianu wapnia**”

Praca Pani mgr inż. Agaty Przewłockiej pt.: „*Biosorpcyjne usuwanie mieszaniny jonów Ni(II), Pb(II) oraz Zn(II) z roztworu wodnego przy zastosowaniu złoża alginianu wapnia*” została wykonana w Zakładzie Inżynierii Procesowej, Informatyki Procesowej i Ochrony Atmosfery, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem **prof. dr. hab. inż. Józefa Nastaja** i przedstawiona Radzie tego Wydziału, jako rozprawa doktorska.

Jakość wody, podstawowej substancji niezbędnej do życia dla ludzi, zwierząt i roślin, jest problemem pierwszorzędnej wagi dla współczesnej cywilizacji. Na skutek wzrostu zaludnienia i rozwoju przemysłu wzrasta z jednej strony zapotrzebowanie na zużycie wody, a z drugiej, rośnie ilość wytwarzanych ścieków komunalnych, przemysłowych oraz zanieczyszczanie wód gruntowych spowodowane działalnością rolniczą – głównie z powodu stosowania nawozów

sztucznych i środków ochrony roślin. Wprowadzanie wzrastającej ilości substancji chemicznych do środowiska wodnego powoduje zmniejszanie się jej zasobów nadających się do bezpośredniego spożycia. W związku z powyższym woda ze ścieków przekazywana do środowiska oraz część zasobów wodnych przeznaczonych do zaopatrzenia ludności muszą być poddane działaniu odpowiednich metod usuwania zanieczyszczeń, by uzyskać wskaźniki jakości wody zgodne z obowiązującymi normami dla wody konsumpcyjnej.

Wśród wielu metod usuwania zanieczyszczeń z wody wyróżnia się metody: mechaniczne, fizyczne, chemiczne oraz biologiczne. Zastosowanie odpowiedniej metody zależy od rodzaju usuwanych zanieczyszczeń. Jednymi z trudniej usuwanych zanieczyszczeń są zanieczyszczenia typu jonowego, a w szczególności jony metali ciężkich, których poziom usunięcia musi być dość głęboki. Do ich usuwania wykorzystuje się metody chemiczne: neutralizację, strącanie, koagulację, metody fizyczne: adsorpcję na sorbentach syntetycznych lub naturalnych, względnie bioadsorpcję na sorbentach pochodzenia biologicznego, wymianę jonową, procesy membranowe oraz metody biologiczne polegające na utleniającym lub redukującym działaniu drobnoustrojów. Do głębokiego usunięcia zanieczyszczeń, bardzo często, wymagane jest zastosowanie więcej niż jednej metody, przy czym metody te są stosowane najczęściej w sposób szeregowy.

Celem ocenianej pracy było zrealizowanie odpowiednich badań, które miały potwierdzić możliwości wykorzystania alginianu wapnia, jako biosorbentu do usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska wodnego, a w szczególności: Ni(II), Pb(II) i Zn(II). W ramach przeprowadzonych eksperymentów wyznaczono:

- optymalną zawartość alginianu sodu w roztworze do wytwarzania granulek sorbentu,
- właściwe parametry procesowe do prowadzenia badań równowagi dla układów jedno- i dwuskładnikowych,

zbadano:

- równowagę sorpcji jonów: Ni(II), Pb(II) i Zn(II) w układach jedno- i dwuskładnikowych na granulках alginianu wapnia,
- kinetykę sorpcji jonów: Ni(II), Pb(II) i Zn(II) w układach jedno- i dwuskładnikowych,
- krzywe przebiecia w kolumnie dla układów jedno- i dwuskładnikowych,
- regenerację sorbentu w układzie statycznym oraz dynamicznym.

W oparciu o otrzymane dane eksperymentalne wyznaczono:

- wartości parametrów równań opisujących równowagę w układach jedno- i dwuskładnikowych,
- wartości parametrów równań opisujących kinetykę głównych składników w układach jedno- i dwuskładnikowych,
- krzywe przebiecia dla układów jednoskładnikowych w oparciu o zaproponowany model kolumny adsorpcyjnej.

Należy stwierdzić, że założony program badawczy był programem dość ambitnym ze względów zarówno naukowych, jak i użytkowych.

Ocenianą pracę doktorską praktycznie można podzielić na dwie części: literaturową i eksperymentalno-obliczeniową z równoczesną interpretacją uzyskanych wyników.

Najpierw odniosę się do części literaturowej. Przedstawiono tu własności stosowanych w badaniach metali ciężkich i opisano proces biosorpcji oraz stosowane w takim procesie różne biosorbenty, a w szczególności alginian wapnia, jego budowę i własności fizyko-chemiczne. Omówiono badania statyczne z procesem biosorpcji, zaprezentowano równanie bilansowe i równanie na stopień wyadsorbowania, przedstawiono parametry procesowe, które mają istotny wpływ na intensywność procesu biosorpcji. Scharakteryzowano przebieg procesu adsorpcji w warunkach dynamicznych. Opisano możliwości regeneracji stosowanego sorbenta. Przedstawiono zagadnienia związane z modelowaniem, a w szczególności - równowagi procesu biosorpcji i zaprezentowano wybrane

równania modelowe wykorzystywane do opisu danych równowagowych dla układów jedno- i wieloskładnikowych. Omówiono równania stosowane do opisu kinetyki procesu biosorpcji. Zaprezentowano różniczkowe równania bilansowe wykorzystywane do opisu dynamiki kolumny bioadsorpcyjnej oraz równania potrzebne do wyznaczenia parametrów układu adsorpcyjnego.

Do zaprezentowanego w tej części pracy materiału mam kilka uwag krytycznych:

- str.34 – adsorpcja w skali laboratoryjnej prowadzona w kolumnie jest procesem dynamicznym, *okresowym*,
- str. 45 – równanie (6), wielkość R_L nie może być > 1 , gdyż ani K_L , ani C_0 nie mogą przyjmować wartości ujemnych,
- str. 45 – „model równowagi Freundlicha jest równaniem *empirycznym*”
- str. 46 – z równania (9) wynika, że linia prosta będzie w układzie $\ln q_e = f(\ln C_e)$,
- str. 46 – równanie (10) jest napisane niepoprawnie, nie może być wskaźnika j za nawiasem (poza sumą),
- str. 47 do 50 – wszystkie izotermy trójparametrowe – nie ma sensu przedstawianie postaci ich równań zlinearyzowanych, bo przecież dla tych równań (nieliniowych) najlepiej jest wyznaczać parametry modelu metodą regresji nieliniowej,
- str. 51 i 52, model Lagergrena, równanie (23)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (23)$$

rozdzielając zmienne w tym równaniu i całkując w granicach ($t = 0$ do t oraz $q_t = 0$ do q_t) otrzymuje się

$$k_1 t = \ln q_e - \ln(q_e - q_t),$$

natomiast z równania Ho, pseudo-drugiego rzędu, równanie (26)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (26)$$

po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu w granicach jak wyżej, otrzymuje się

$$k_2 t = \frac{q_t}{q_e^2 - q_e q_t}.$$

W obu tych równaniach q_e jest tą samą wielkością, równowagowym stężeniem składnika adsorbowanego w fazie stałej do jego stężenia w fazie ciekłej.

- str. 55 i 57 - zaprezentowane na tych stronach równania przedstawiają bilans masy w różniczkowym elemencie płynu lub w pojedynczym ziarnie sorbentu i bez warunku początkowego i warunków brzegowych nie są one modelem określonego procesu. Poza tym, wydaje mi się, że proces powierzchniowy (reakcyjny) zachodzi w badanym układzie jedynie na powierzchni ciała stałego, stąd człon R_i nie może występować w równaniach różniczkowych opisujących bilans w fazie ciekłej (w tej fazie nie zachodzi żadna reakcja).

W części drugiej, doświadczalnej, w pierwszej kolejności omówiono metodę wytwarzania granulek sorbentu z roztworu alginianu sodu i wyznaczono najlepsze ich własności do prowadzenia procesu. Wyznaczono właściwe dla procesu biosorpcji parametry do prowadzenia badań w warunkach statycznych dla układów jedno- i wieloskładnikowych. Przeprowadzono pomiary równowagi sorpcji jonów: Ni(II), Pb(II) i Zn(II) na granulkach alginianu wapnia dla roztworów jednoskładnikowych, dwuskładnikowych przy stosunku ich stężeń 1:1, 2:1 i 1:2 oraz roztworu trójskładnikowego 1:1:1. W oparciu o otrzymane wyniki wyznaczono parametry dla równań izoterm zaprezentowanych w rozdziale 8.1. Omówiono jakość dopasowania tych równań do danych eksperymentalnych oraz wpływ na otrzymane wyniki jonów konkurencyjnych. Dalej wykonano pomiary kinetyki dla wybranego stężenia pojedynczych jonów oraz dla roztworów dwuskładnikowych przy stosunkach masowych 1:1. W oparciu o te dane wyznaczono stałe w równaniach pseudo-pierwszego i pseudo-

drugiego rzędu oraz w równaniu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Dla roztworów dwuskładnikowych sprawdzano dopasowanie kinetyki pseudo-drugiego rzędu. Przeprowadzono również pomiary krzywych wyjścia w kolumnie wypełnionej granulami alginianu wapnia. Zbadano wpływ szybkości liniowej płynu w kolumnie, wysokości złoża w kolumnie oraz stężenia roztworu na wlocie do kolumny na krzywą przebiecia. Badania takie wykonano dla roztworów jednoskładnikowych. Otrzymane krzywe przebiecia porównano z wynikami otrzymanymi z obliczeń modelowych wykonanych w oparciu o własny model kolumny biosorpcyjnej, wykazując dobrą zgodność przeprowadzonego porównania. Wykonano również badania dynamiki kolumny z wypełnieniem dla roztworów dwuskładnikowych o różnym składzie roztworów zasilających: 1:1, 2:1 oraz 1:2.

Ostatnim etapem badań było przeprowadzenie regeneracji stosowanego w pracy biosorbentu metodą statyczną i dynamiczną. W procesie tym jako desorbenta używano roztworów wodnych CaCl_2 , HCl oraz NaCl . Użycie roztworu NaCl powodowało zniszczenie sorbentu i nie nadawał się on do ponownego wykorzystania do procesu sorpcji. Najlepsze własności regeneracyjne wykazał roztwór CaCl_2 , obniżając nieznacznie efektywność usuwania stosowanych jonów metali ciężkich w drugim cyklu procesu adsorpcji.

Do materiału zaprezentowanego w tej części pracy mam również kilka uwag krytycznych:

- skąd wzięła się wielkość 8g sorbentu na $0,1 \text{ dm}^3$ roztworu przy doborze ilości stosowanego sorbentu?
- wydaje mi się, że wykorzystanie stężeń wyrażonych w milimolach, przy interpretacji wyników równowagi byłoby dużo lepsze dla pracy niż wyrażonych w miligramach,
- brak stężeń roztworów na rys. 31 do 33,
- po co stosowano tak duże złożo inertne w kolumnie (kulki szklane) rys. 60?

Mimo przedstawionych wyżej uwag, pracę doktorską uważam za wartościową. Pani mgr inż. Agata Przewłocka posiada odpowiednie zdolności i wytrwałość w prowadzeniu badań doświadczalnych i ich interpretacji. Wykazała się usystematyzowaną wiedzą i umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Podsumowując uważam, że recenzowana rozprawa w pełni 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. Agaty Przewłockiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

