

RECENZJA**ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. BARBARY MUIR
PT. „ WYTWARZANIE I UTYLIZACJA ORGANO-ZEOLITÓW JAKO
SORBENTÓW ZWIĄZKÓW ROPOPOCHODNYCH”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademii Górniczo-Hutniczej im Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Tomasza Bajdy znanego specjalisty m.in z fizykochemii procesów sorpcyjnych jonów metali oraz związków organicznych na nieorganicznych sorbentach naturalnych i syntetycznych. Promotorem pomocniczym pracy był dr hab. inż. Jakub Matusik specjalista z fizykochemii sorpcji związków organicznych na zeolitach naturalnych i syntetycznych.

Rozprawa doktorska opiera się na wynikach zawartych w trzech artykułach opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej (Microporous and Mesoporous Materials -1, IF=3.552, Applied Surface -1, IF=2.711 oraz Fuel Processing Technology -1, IF=3.352). Przedstawiona do recenzji praca doktorska składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, celu i zakresu pracy, wstępu, podsumowania metod badawczych, charakterystyki materiałów, optymalizacji procesu modyfikacji zeolitów i sorpcji LZO, charakterystyki organo-zeolitów, sorpcji związków ropopochodnych i regeneracji sorbentów, podsumowania, literatury, oświadczeń współautorów



prac oraz dołączonych odbitek trzech artykułów. Cytowania literaturowe i dobór literatury świadczą o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej syntezy, właściwości fizykochemicznych i zastosowania zeolitów naturalnych i syntetycznych oraz impregnowanych za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych. Literatura cytowana w rozprawie przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że pani mgr inż. Barbara Muir była wykonawcą grantu NCBiR nr PBS1/A2/7/2012. Temat pracy doktorskiej dotyczy ważnego zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego zagadnienia tj. syntezy i utylizacji organo-zeolitów jako sorbentów związków ropopochodnych. Materiały te znajdują bardzo szerokie i zróżnicowane zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

Zeolity to glinokrzemiany litowców i berylowców (w szczególności sodu, potasu, magnezu, wapnia i strontu oraz baru) o trójwymiarowej krystalicznej strukturze szkieletowej złożonej z tetraedrów TO_4 ($T=Si$ lub Al). Uwzględniając porowatość struktury zeolitów materiały te można zdefiniować jako nieorganiczne związki mikroporowate, których krystaliczna struktura zawiera pory różnego kształtu i rozmiaru oraz puste przestrzenie wypełnione dużymi jonami i cząsteczkami wody. Rozmiar otworu wejściowego do komory lub kanału zeolitu określany jest przez liczbę atomów T i atomów tlenu otaczających wejście. Zeolity można również definiować jako krystaliczne nieorganiczne polimery składające się z tetraedrów TO_4 połączonych ze sobą za pomocą wspólnych dla dwóch tetraedrów atomów tlenu. Według innej definicji zeolitami nazywa się materiały o otwartej strukturze, dzięki której mogą



odwracalnie sorbować i desorbować wodę, a pozaszkieletowe kationy (litowców lub berylowców) obecne w strukturze mogą łatwo ulegać wymianie. Liczba tych kationów określona jest przez liczbę tetraedrów glinowotlenowych zawartych w szkielecie. Zeolity można podzielić biorąc pod uwagę wartość stosunku Si/Al na: zeolity niskokrzemowe o stosunku Si/Al = 1 – 1.5, zeolity średniokrzemowe o stosunku Si/Al = 2-5, zeolity wysokokrzemowe o stosunku Si/Al = 10-100 oraz krzemowe sita molekularne tzw. silikaliny (krzemionka o strukturze zeolitu).

Zeolity, ze względu na swoje interesujące właściwości fizykochemiczne znalazły olbrzymie zastosowanie w przemyśle chemicznym, ochronie środowiska, energetyce, medycynie oraz innych dziedzinach.

Zeolity są wykorzystywane głównie jako katalizatory (nośniki katalizatorów) w przemyśle petrochemicznym (kalking) oraz szeroko pojętej branży paliwowej. Amerykański koncern Mobil Oil opracował technologię przemiany metanolu w benzynę o wysokiej liczbie oktanowej z użyciem bardzo aktywnego i selektywnego katalizatora – zeolitu ZSM-5. Natomiast otrzymywanie olefin z metanolu najlepiej przebiega na zeolitach o małych średnicach porów. Do tego celu opracowano specjalny katalizator zeolityowy (ZSM-34) o wysokiej zawartości krzemionki, charakteryzujący się zmniejszonymi wymiarami porów. Najnowsza metoda wytwarzania węglowodorów aromatycznych wykorzystuje jako surowce propan, butany lub ich mieszaniny czyli gaz płynny. Proces ten określa się jako dehydrocyklooligomeryzację węglowodorów C₃-C₄ wobec katalizatorów zeolitywych.



Właściwości adsorpcyjne zeolitów naturalnych i syntetycznych (względnie impregnowanych) są powszechnie wykorzystywane do osuszania i oczyszczania gazów, np. gazu ziemnego z H_2S , metanu z CO_2 , N_xO_x , H_2S i pary wodnej, a także do separacji węglowodorów (efekt sitowy). Za pomocą klinoptylolitu można odwodnić alkohole oraz mieszaniny olejowo-freonowe stosowane do urządzeń chłodniczych. Niemiecka firma Degussa AG opracowała syntetyczny zeolit o nazwie Wessalith Day, odznaczający się dużą zdolnością adsorpcyjną względem silnie toksycznych związków takich jak np. dioksyny, furany oraz inne policykliczne węglowodory. Impregnacja tego zeolitu siarką umożliwia usuwanie rtęci z gazów odlotowych ze spalania odpadów i szlamów zawierających rtęć. Interesujące są również rezultaty badań nad wydzielaniem rtęci z gazów odlotowych na zeolitach syntetycznych aktywowanych srebrem. (Magdalena Wdowin „Zastosowanie zeolitów do separacji CO_2 i Hg z gazów odlotowych w procesach wychwytywania i składowania ditlenku węgla”, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN vol. 120, Lublin 2015).

Zeolity stosuje się jako dodatki do środków piorących. Wynika to głównie z ich dużej zdolności do szybkiego preferencyjnego kompleksowania jonów wapnia w roztworach wodnych w podwyższonej temperaturze.

W energetyce zeolity mogą służyć jako wymienniki ciepła. Uczestniczą one w absorpcji i uwalnianiu ciepła z promieniowania słonecznego użytkowanego zarówno do regulacji temperatury powietrza, jak i ogrzania wody. Dehydratacja zeolitów w dzień i ich dehydratacja w nocy, połączone z efektem cieplnym, mogą wystarczyć do klimatyzacji domów.

W przemyśle farmaceutycznym klinoptylolit jest dogodnym materiałem polerującym stosowanym we fluorkowych pastach do zębów oraz lekiem



stabilizującym pracę układu trawiennego. Tampon zawierający zeolit służy do pochłaniania azotu, co pozwala zastąpić butle tlenowe w szpitalach, a nawet podczas wspinaczek wysokogórskich. W związku z prowadzonymi próbami skonstruowania ulepszonej wersji filtra współpracującego z urządzeniem do hemodializy, czyli tzw. sztucznej nerki, zainteresowano się możliwością wykorzystania jonowymiennych właściwości zeolitów syntetycznych. Zadanie filtra polega na usuwaniu mocznika z płynu dializacyjnego. Filtr składa się zasadniczo z dwóch warstw; w pierwszej warstwie enzym ureaza rozkłada mocznik na jony amonowe i węglanowe, w drugiej warstwie na zeolicie w formie wapniowej usuwane są jony amonowe (prace badaczy z Wydziału Chemii UJ).

W rolnictwie zeolity znalazły zastosowanie jako składniki paszowe, nawozowe i kondycjonery gleb oraz jako sorbenty usuwające jony metali ciężkich z gleb. Składniki odżywcze dla roślin umieszczone w kanałach struktury zeolitów są powoli przekazywane do gleby. Zeolity naturalne mogą być również wykorzystywane jako nośniki pestycydów oraz herbicydów. Ponadto zeolity są stosowane w hodowli ryb, drobiu oraz trzody chlewnej.

Zeolity wykorzystuje się na różnych etapach procesu oczyszczania wody i ścieków, takich jak: koagulacja, sedymentacja, adsorpcja, filtracja i wymiana jonowa. Dotychczasowe zastosowanie sprowadza się do sorpcji jonów amonowych (ze ścieków komunalnych i przemysłowych), usuwania radioizotopów (np. z wód gruntowych skażonych wskutek awarii elektrowni atomowych) oraz jonów metali ciężkich (ze ścieków komunalnych i ścieków pochodzących z hydrometalurgii metali d-elektronowych). Zeolity są stosowane do odżelaziania i odmanganowania wód. Klinoptylolit impregnowany



siarczanem glinu jest stosowany jako selektywny adsorbent jonów fluorkowych, a ten sam sorbent z naniesionym filtrem ditlenku manganu do wydzielania jonów Mn(II) z roztworów wodnych. Zeolity znajdują również zastosowanie jako wypełniacze w przemyśle papierniczym, gumowym oraz tworzyw sztucznych.

W literaturze naukowej zeolity nazywa się materiałami XXI wieku. Wynika to z ciągłego pojawiania się zarówno nowych możliwości otrzymywania i zastosowania zeolitów jak też eksperymentalnych i teoretycznych metod badania ich właściwości fizykochemicznych, a więc i nieznanymi dotychczas możliwości zastosowania.

Celowość podjęcia tematyki wykorzystania zarówno zeolitów (naturalnych lub syntetycznych) jak i zeolitów modyfikowanych za pomocą soli amoniowych do usuwania substancji ropopochodnych nie budzi zatem wątpliwości.

Celem recenzowanej pracy było kompleksowe opracowanie metody otrzymywania, zastosowania i termicznej regeneracji zeolitycznych sorbentów substancji ropopochodnych.

Zakres pracy obejmował:

- Syntezę hydrotermalną zeolitu Na-P1 otrzymanego z odpadowego popiołu lotnego po spaleniu węgla kamiennego w elektrowni Kozienice.
- Modyfikację otrzymanego zeolitu Na-P1 oraz naturalnego klinoptilolitu (z kopalni Sokyrnytsya zlokalizowanej w rejonie zakarpackim Ukrainy) wybranymi surfaktantami z grupy czwartorzędowych soli amoniowych.
- Określenie wpływu rodzaju i ilości zastosowanego do modyfikacji surfaktantu na efektywność sorpcji lotnych związków organicznych i substancji ropopochodnych.



- Wytwarzanie efektywnego sorbentu organo-zeolitowego w stosunku do lotnych związków organicznych (benzen, toluen, p-ksylen) oraz produktów przemysłu petrochemicznego (benzyna, olej napędowy, olej silnikowy).
- Charakterystykę porównawczą właściwości sorpcyjnych syntetycznych i naturalnych organo-zeolitów.
- Określenie zależności zdolności sorpcyjnych organo-zeolitów od rodzaju i ilości zastosowanych surfaktantów oraz od indywidualnych właściwości chemicznych i fizycznych sorbowanych węglowodorów.
- Regenerację wykorzystanych organo-zeolitów i ponowne ich zastosowanie jako sorbentów substancji ropopochodnych.
- Zaproponowanie możliwości praktycznego wykorzystania otrzymanych organo-zeolitów w technologiach oczyszczania wód oraz usuwania wycieków substancji ropopochodnych.

W rozprawie do modyfikacji klinoptilolitu oraz zeolitu Na-P1 zastosowano surfaktanty takie jak: bromek oktadecylotrimetyloamoniowy (ODTMA), bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (HDTMA), bromek tetradecylotrimetyloamoniowy (TDTMA), bromek dodecylotrimetyloamoniowy (DDTMA), bromek dioktadecylo-dimetyloamoniowy (DODDMA), bromek diheksadecylo-dimetyloamoniowy (DHDDMA), bromek ditetradecylo-dimetyloamoniowy (DTDDMA) oraz bromek didodecylodimetyloamoniowy (DDDDMA).

W pracy do badań składu pierwiastkowego, składu mineralnego, morfologii powierzchni oraz tekstury stosowanych zeolitów wykorzystywano fluoroscencję rentgenowską (XRF), dyfraktometrię rentgenowską (XRD),



skaningową mikroskopię elektronową (SEM) z mikroanalizatorem (EDS), niskotemperaturową adsorpcję i desorpcję azotu oraz analizę termiczną (DTA/TG). W przypadku zarówno klinoptilolitu i zeolitu P-1 jak i zeolitów modyfikowanych solami amoniowymi określono parametry ich struktury porowatej (powierzchnia właściwa- S_{BET} , całkowita objętość porów- $V_{total}^{0.99}$, całkowita objętość mikroporów – V_{mik}^T , całkowita objętość mezoporów – V_{mez}^{BJH} , całkowita objętość makroporów – V_{mak} oraz ich udział procentowy w całej objętości porów). Na tej podstawie możliwa była charakterystyka zmian parametrów tekstury w zależności od zastosowanego do modyfikacji surfaktantu. Do określenia zewnętrznej pojemności kationowymiennej (ECEC), a następnie do oznaczania ilości zastosowanego surfaktantu podczas modyfikacji stosowano analizator CHNS (analiza zawartości azotu, węgla i wodoru). Proporcja stosunku ilości zastosowanego surfaktantu do wielkości ECEC oznacza krotność zaadsorbowanych warstw. Metodę FT-IR zastosowano do jakościowych i ilościowych oznaczeń zaadsorbowanych surfaktantów na powierzchni zeolitu. Nasiąkliwość zeolitów i organo-zeolitów względem benzyny, oleju napędowego, oleju silnikowego oraz zużytego oleju silnikowego wyznaczono metodą wagową opracowaną na podstawie metody Westinghouse'a. Analizę jakościową i ilościową lotnych związków organicznych w roztworze CS_2 po desorpcji wykonywano chromatograficznie (GC).

W części eksperymentalnej rozprawy (artykuł Nr.1) wyznaczono na podstawie rezultatów badań sorpcji bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (HDTMA) zewnętrzną pojemność kationowymienną klinoptylolitu – 11.45 mval/100g oraz zeolitu Na-P1 – 22.4 mval/100g. Po modyfikacji powierzchni



Na-P1 zastosowano HDTMA w ilości odpowiadającej zewnętrznej pojemności kationowymiennej zeolitu. Zbadano wpływ stosunku masy zeolitu do roztworu HDTMA (1:2, 1:4, 1:10, 1:20, 1:40) oraz temperatury (20°C, 40°C, 60°C) na efektywność procesu modyfikacji. Wykazano, że pojedyncza warstwa surfaktantu na powierzchni zeolitu tworzy się już w temperaturze 20°C przy stosunku ciało stałe / roztwór 1:2. Ponadto przeprowadzono modyfikację za pomocą HDTMA w ilości 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 i 1.0 krotności ECEC przy stosunku masy zeolitu do roztworu surfaktantu równym 1:2 i temperaturze 20°C. Wyznaczono dla zeolitu NaP1 oraz zeolitu Na-P1 zmodyfikowanego za pomocą HDTMA (w ilości 1.0 ECEEC) maksymalną pojemność w stosunku węglowodorów aromatycznych takich jak benzen, toluen oraz p-ksylen. Wykazano, że pojemność zmodyfikowanego Na-P1 w stosunku do benzenu wynosi 485.5 mg/g (3.3 krotnie wyższa niż dla niezmodyfikowanego Na-P1), toluenu – 854,4 mg/g (14% wyższa niż dla niezmodyfikowanego Na-P1) oraz ksylenu – 587,4 mg/g (29% wyższa niż dla niezmodyfikowanego Na-P1). Różnice w pojemnościach sorpcyjnych badanych węglowodorów aromatycznych są spowodowane obecnością grup metylowych, które mogą zwiększać oddziaływanie hydrofobowe z cząsteczkami surfaktantu na powierzchni zeolitu. Na szczególne podkreślenie zasługuje opracowana w rozprawie oryginalna metoda spektroskopowa oznaczeń jakościowych i ilościowych zaadsorbowanego surfaktantu na powierzchni zeolitu (artykuł Nr 2). Wykazano liniową zależność pomiędzy sumą intensywności pasm I_1 i I_2 (odpowiednio: 2850 i 2920 cm^{-1}) pochodzących od soli amoniowych, a ilością zaadsorbowanego surfaktantu zdefiniowaną przy pomocy krotności ECEC. Zastosowanie metody FTIR w określeniu efektywności modyfikacji zeolitu za



pomocą soli amoniowych ogranicza koszty oraz zmniejsza czas potrzebny na przeprowadzenie analizy elementarnej na zawartość węgla, wodoru i azotu. Wykazano za pomocą analizy termicznej (TG, DTA) w połączeniu z analizą składu wydzielonych gazów, że rozpad warstwy organicznej surfaktantu rozpoczyna się poprzez rozkład grupy amoniowej, a następnie fragmentację i spalanie łańcucha węglowego. Określono temperatury spalania surfaktantu zaadsorbowanego na powierzchni zeolitu. Moim zdaniem w pewnych warunkach prowadzenia procesu rozkładu termicznego zaadsorbowanego surfaktantu możliwe jest powstawanie na powierzchni depozytu węglowego.

Część eksperymentalną rozprawy (artykuł Nr 3) kończą interesujące rezultaty badań dotyczące sorpcji benzyny, oleju napędowego, oleju silnikowego oraz zużytego oleju silnikowego na klinoptilolicie, zeolicie Na-P1 oraz ich modyfikacjach za pomocą surfaktantów amoniowych (ODTMA, HDTMA, TDTMA, DDTMA, DODDMA, DHDDMA, DTDDMA, DDDDMA). Wykazano, że sorpcja benzyny jest znacznie wyższa na zeolicie Na-P1 niż na klinoptylolicie. Stwierdzono, że w przypadku sorpcji benzyny oraz olejów modyfikacja powierzchni badanych zeolitów w/w surfaktantami nie poprawia ich pojemności sorpcyjnej. Wykazano, że pojemność sorpcyjna w/w zeolitów w stosunku do benzyny ulega niewielkiemu zmniejszeniu po termicznej desorpcji (10 cykli sorpcja –termiczna desorpcja).

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że podczas dyskusji rezultatów badań własnych Doktorantka konfrontuje je z dostępnymi danymi literaturowymi, co sprawia, że interpretacja ich jest przekonująca i dogłębna.

Rozprawa zawiera istotne elementy nowości naukowej (np. metoda FT-IR ilościowego oznaczania zawartości surfaktantu na powierzchni zeolitów) i



zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Rozprawę doktorską należy ocenić pod kątem przydatności zawartych w niej wartościowych wyników jako źródło dobrze opracowanych eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną wnikliwą interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się do rozwoju fizykochemii i technologii otrzymania modyfikowanych sorbentów zeolitowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że Pani mgr inż. Barbara Muir w pełni opanowała szereg metod fizykochemicznych, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała nowe wyniki o znaczeniu zarówno poznawczym jak i aplikacyjnym (usuwanie węglowodorów aromatycznych oraz substancji ropopochodnych).

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Barbary Muir jest rozprawą nowatorską i stanowi cenny wkład do fizykochemii i technologii materiałów zeolitowych.

Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w Dz. U. nr 65, ustawy 595 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki w Rozporządzeniu Ministra Edukacji i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz. U. 125 poz. 128) z późniejszymi zmianami.

Biorąc powyższe pod uwagę, stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr inż. Barbary Muir do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej oparte na trzech artykułach





w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF= 9.615 wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 20.07.2016

Kierownik Zakładu
Z. Hubicki
Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

