

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

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Muir pt.: „Wytwarzanie i utylizacja organo-zeolitów jako sorbentów związków ropopochodnych”

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Pismo prof. dr hab. inż. Adama Piestrzyńskiego, Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, zgodnie z umową z dnia 10 czerwca 2016 r.

1. Tematyka i zawartość rozprawy

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Muir są badania doświadczalne dotyczące opracowania metody wytwarzania, zastosowania i termicznej regeneracji zeolitowych sorbentów związków ropopochodnych. Na potrzeby realizacji niniejszej pracy niezbędna była szczegółowa charakterystyka materiałów wyjściowych (zeolitu NaP1 otrzymanego z popiołu lotnego po spalaniu węgla kamiennego i klinoptilolitu). Modyfikacja właściwości powierzchniowych przy zastosowaniu czwartorzędowych soli amoniowych i charakterystyka mineralogiczno-strukturalna wytworzonych organo-zeolitów. Ocena zdolności sorpcyjnych względem benzenu, toluenu i p-ksylenu oraz związków ropopochodnych dla zmodyfikowanych sorbentów i opracowanie metody recyklingu zużytych sorbentów zeolitowych.

Rozprawa odnosi się do istotnego zagadnienia, jakim jest usuwanie lotnych związków organicznych oraz produktów przeróbki ropy naftowej, które są szczególnie niebezpiecznymi związkami obniżającymi jakość wody i powietrza. Zanieczyszczenia benzenem, toluenem i ksylenem (BTX), czy też bardziej złożonymi związkami jak: benzyną, olejem napędowym, olejami samochodowymi są bardzo dużym problemem środowiskowym ze względu na szkodliwe działanie tych substancji na ludzki organizm, wysoką mutagenność i kancerogenność. W wyniku różnych katastrof i wypadków do środowiska przedostają się olbrzymie ilości tego typu związków. Jednym ze skutecznych sposobów ich unieruchamiania są procesy sorpcji. W pracy doktorskiej skupiono się nad opracowaniem metody neutralizacji wymienianych związków przy pomocy syntetycznych i naturalnych zeolitów oraz ich organicznych modyfikatorów, zaproponowano również sposób regeneracji zużytych sorbentów.

Dlatego nadal, mimo ciągle rosnącej intensywności prac nad otrzymywaniem nowych materiałów sorpcyjnych, modyfikowaniem struktur organo-zeolitowych wraz z charakteryzacją ich właściwości fizykochemicznych w powiązaniu z potencjalnym wykorzystaniem do sorpcji związków ropopochodnych, problematyka ta jest niezwykle aktualna z technologicznego, ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. Stąd też celowość badań podjętych i zrealizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej jest bezdyskusyjna.

Praca powstała pod opieką naukową dr hab. inż. Tomasza Bajdy jako promotora oraz dr inż. Jakuba Matusika (obecnie dr hab. inż.) – promotora pomocniczego w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Zespół naukowy tej placówki legitymuje się znaczącymi osiągnięciami w zakresie modyfikacji właściwości krzemianów i glinokrzemianów związkami organicznymi w aspekcie uzyskania różnego rodzaju sorbentów mineralnych o specyficznych właściwościach powierzchniowych. Merytoryczny udział autorki rozprawy w tych badaniach dokumentuje współautorstwo trzech prac publikowanych w czasopiśmie z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej. Należy zaznaczyć, iż we wszystkich tych opracowaniach nazwisko Doktorantki figuruje na pierwszym

miejscu, a Jej udział ilościowy wynosi od 60 do 90% (zgodnie z oświadczeniami współautorów).

Rozprawę doktorską mgr inż. Barbary Muir stanowi spójny tematycznie trzelementowy cykl publikacyjny. Rozpoczyna go publikacja w czasopiśmie Microporous and Mesoporous Materials, następnie Applied Surface Science i Fuel Processing Technology o sumarycznej wartości $IF = 3,453+2,711+3,352 = 9,516$ i odpowiednio sumarycznej liczbie punktów MNiSW $35 + 35 + 35 = 105$.

Ocena ogólna rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca została przygotowana w postaci spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów opatrzonego stosownym komentarzem. Komentarz, na który składa się 43 stron maszynopisu zawiera wszystkie wymagane rozdziały jakie rozprawa doktorska powinna posiadać.

Komentarz autorski rozpoczyna wstęp, który stanowi ogólne wprowadzenie do tematu rozprawy z uwzględnieniem tła technologiczno-ekologicznego związanego z niekorzystnym oddziaływaniem związków ropopochodnych na organizmy żywe, źródłem ich emisji do środowiska oraz procesem otrzymywania, modyfikacji właściwości fizykochemicznych przy użyciu soli amoniowych wybranych do badań sorbentów zeolitowych. Ta część rozprawy została napisana z należytą starannością i dużą kompetencją, co zostało poparte rozeznaniem Doktorantki w literaturze związanej z tematyką pracy. Autorka w elegancki sposób dokonała kompilacji najistotniejszych zagadnień, oraz przedstawiła zasadność ich wyboru. Efektem czego było jednoznaczne przedstawienie powodu podjęcia oryginalnych badań opisywanych w dalszej części pracy.

Lekturę kolejnego rozdziału stanowi cel i zakres pracy. Na potrzeby rozwiązania problemu badawczego Doktorantka sformułowała następujące cele pracy, którymi były:

- Synteza hydrotermalna zeolitu Na-P1 z odpadowego popiołu lotnego.
- Modyfikacja syntetyzowanego z odpadowych popiołów lotnych zeolitu Na-P1 oraz naturalnego klinoptilolitu wybranymi surfaktantami z grupy czwartorzędowych soli amoniowych.

- Wytworzenie efektywnego sorbentu organo-zeolitowego względem lotnych związków organicznych (LZO) oraz produktów przemysłu petrochemicznego (benzyna, olej napędowy, olej samochodowy).
- Charakterystyka porównawcza właściwości sorpcyjnych syntetycznych i naturalnych organo-zeolitów.
- Określenie zależności zdolności sorpcyjnych organo-zeolitów od rodzaju i ilości zastosowanego surfaktantu, oraz indywidualnych właściwości chemicznych i fizycznych sorbowanych węglowodorów.
- Regeneracja wykorzystanych organo-zeolitów i ponowne ich zastosowanie jako sorbentów związków ropopochodnych.

W celu realizacji założonych celów pracy dokonano:

- Krytycznego przeglądu literatury światowej omawiającej problemy wykorzystania organicznie modyfikowanych zeolitów syntetycznych i naturalnych w usuwaniu związków organicznych i ropopochodnych.
- Wykonano szereg syntez organo-zeolitów w skali laboratoryjnej i półprzemysłowej.
- Zoptymalizowano proces modyfikacji oraz określania skuteczności modyfikacji.
- Przeprowadzono eksperymenty sorpcji lotnych związków organicznych (LZO) oraz związków ropopochodnych na zeolitech Na-P1 i klinoptilolicie oraz ich organicznych modyfikacjach.
- Określono wpływ rodzaju i ilości używanego w modyfikacji surfaktantu na efektywność sorpcji lotnych związków organicznych i substancji ropopochodnych.
- Przeprowadzono kompleksowe badania zeolitów przed i po procesie modyfikacji.
- Zaproponowano możliwości praktycznego wykorzystania otrzymanych organo-zeolitów w technologiach oczyszczania wód i usuwania wycieków związków ropopochodnych.

Zdaniem Recenzenta tak sformułowany problem badawczy oddaje rzeczywisty zakres pracy.

Kolejny rozdział stanowią wykorzystane na potrzeby realizacji dysertacji doktorskiej metody badań. Obok wykorzystania standardowych metod badawczych (XRD, SEM, badania teksturalne, XRF, analiza elementarna CHNS), **Doktorantka, co uważam za wyjątkowo ważne i godne podkreślenia, wypracowała procedury badawcze oparte na metodzie spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni do oznaczenia ilościowego zaadsorbowanego surfaktantu na powierzchni zeolitu (Z1).** Do określenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej zeolitu względem czystych związków BTX wykorzystywała chromatografię gazową, natomiast do określenia nasiąkliwości zeolitów i organo-zeolitów względem substancji ropopochodnych wykorzystywała metodę wagową opracowaną na podstawie metody Westinghous'a. Do oceny efektywności procesu regeneracji zużytych sorbentów zastosowała metody termiczne. **Wykorzystany warsztat naukowo-badawczy jest bardzo szeroki i nowoczesny, co zasługuje na wyraźne podkreślenie, a uzyskane wyniki umożliwiły Doktorantce osiągnięcie zakładanych celów pracy.**

Kolejne dwa rozdziały poświęcone są charakterystyce użytych jako sorbentów materiałów zeolitowych oraz optymalizacji procesu modyfikacji związkami czwartorzędowych soli amoniowych. Autorka w tym rozdziale przedstawia również wyniki sorpcji LZO w eksperymencie dynamicznym oraz efektywność usuwania benzenu, toluenu i ksylenu z roztworów wodnych w warunkach statycznych.

Rozdział 5 recenzowanej dysertacji poświęcony jest charakterystyce właściwości sorpcyjnych wytworzonych organo-zeolitów. To właśnie tu przedstawiono pełną procedurę oceny efektywności modyfikacji zeolitów czwartorzędowymi solami amoniowymi za pomocą metody FTIR z wykorzystaniem pasm z maksimum 2850 i 2920 cm^{-1} .

Kolejny rozdział stanowią wyniki badań sorpcji związków ropopochodnych i regeneracja zużytych sorbentów. Zbadane zostały zdolności sorpcyjne organo-sorbentów zeolitowych względem następujących substancji ropopochodnych: oleju napędowego, oleju silnikowego, zużytego oleju silnikowego i benzyny. Wyniki tych badań przedstawiono w załączniku Z3. Zdecydowanie lepszym sorbentem okazał się zeolit otrzymany z popiołów lotnych o typie struktury Na-

P1. Eksperymenty regeneracji wykazały iż termiczna regeneracja sorbentów nie powoduje znacznego pogorszenia ich właściwości sorpcyjnych.

Komentarz autorski kończy podsumowanie, w którym Autorka przedstawia najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

Pomimo, iż recenzowana rozprawa stanowi cykl artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach (przez co prace te zostały poddane wnikliwej ocenie 2-3 recenzentów) z zakresu tematyki pracy nasuwa mi się kilka uwag i komentarzy, o których rozwinięcie chciałbym prosić Doktorantkę na publicznej obronie:

1. Proszę przeprowadzić dyskusję warunków ekonomicznych zasadności modyfikowania zeolitów na potrzeby uzyskania sorbentów związków ropopochodnych.
2. Proszę ocenić potencjał aplikacyjny opracowanego rozwiązania.
3. Czy Autorka dopuszcza inny sposób zagospodarowania zużytych sorbentów?

Uwagi szczegółowe i redakcyjne

Rozprawa napisana jest poprawnym językiem polskim. Starannie wykonano tabele, dokumentację fotograficzną, schematy badań i większość rysunków. W tekście komentarza zauważyłem kilka drobnych błędów i niedociągnięć m.in.:

Strona 18 – brak informacji szczegółowych na temat warunków prowadzenia procesu termicznej desorpcji,

Strona 20 – linia 9 „*Charakteryzuje się ona dużą średnicą kanałów 0,74 nm*” – to nie jest średnica kanałów, która charakteryzuje zeolit Na-P1,

Strona 20 – „*W badaniach wykorzystano także zeolit naturalny (Rys. 2B) z kopalni Sokyrnytsya, zlokalizowanej w regionie zakarpackim Ukrainy. Jego głównym składnikiem jest klinoptilolit*” bardziej poprawne jest stwierdzenie że wykorzystano tuf zeolity, którego głównym składnikiem jest klinoptilolit,

Strona 21 – Rys. 3. – brak zaznaczenia na dyfraktogramach innych składników mineralnych występujących w materiale badawczym,

Strona 25 – Rys. 4. – brak zaznaczenia słupków błędu na wykresie efektywności usuwania BTX z roztworów wodnych (*na innych wykresach tego typu informacja się znajduje*).

Kilka powyższych uwag nie obniża jakości pracy, zamieszczam je jedynie z nadzieją, że zostaną przyjęte przychylnie.

Ocena końcowa rozprawy

Lektura rozprawy robi bardzo dobre wrażenie, a wymienione usterki są mało znaczące. **Na uwagę zasługuje dobrze przemyślany plan badań, dobór metod badawczych i oceny efektywności sorpcji związków ropopochodnych. Zakładane cele pracy zostały w pełni osiągnięte. Wysoką jakość pracy doktorskiej Pani mgr inż. Barbary Muir uwypuklają bardzo aktualne i ważne zagadnienia z zakresu zagospodarowania odpadów w postaci popiołów lotnych w kierunku syntezy zeolitów. Modyfikacji właściwości powierzchniowych tej grupy minerałów w celu uzyskania sorbentów (organo-zeolitowych) na potrzeby usuwania substancji ropopochodnych. Regeneracji przepracowanych sorbentów.** Praca nie budzi żadnych zastrzeżeń pod względem formalnym i merytorycznym. Wnosi wiele elementów nowości naukowej zarówno w odniesieniu do części badawczej, jak i interpretacyjnej. Wykorzystane w pracy nowoczesne metody badawcze, analiza wyników oraz ich dyskusja wskazują na ogromną dojrzałość naukową Doktorantki .

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Barbary Muir pt.: **„Wytwarzanie i utylizacja organo-zeolitów jako sorbentów związków ropopochodnych”** 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 inż. Barbary Muir do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na wysoką zawartość merytoryczną recenzowanej pracy, duże znaczenie otrzymanych wyników i znaczący dorobek publikacyjny potwierdzony

wysokim sumarycznym współczynnikiem oddziaływania $IF = 9,516$ oraz z uwagi na fakt, iż Doktoranta jest współautorką czterech innych publikacji z listy filadelfijskiej **wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH o jej wyróżnienie.**

Lublin 07.07.2016.

Dr hab. inż. Wojciech Franus, Prof. PL

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'W' followed by 'F' and 'S'.