

dr hab. inż. Grzegorz Wielgosiński, prof. ndzw. PŁ
Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Warzybok
pt.: „Adsorpcja lotnych związków organicznych (LZO) na zeolitach typu Y”

1. Charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Warzybok zatytułowana „Adsorpcja lotnych związków organicznych (LZO) na zeolitach typu Y” została wykonana na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Jolanta Warchoł, prof. ndzw. PWr. Praca wraz z wykazem literatury, spisem rysunków, tabel oraz załącznikami liczy 157 stron i jest wyraźnie podzielona na 2 części - część teoretyczna i część badawczą. Rozdział pierwszy jest krótkim wprowadzaniem do tematu rozprawy doktorskiej. Kolejne 4 rozdziały stanowią część teoretyczną pracy. Autorka omawia w nich kolejno lotne związki organiczne (LZO), charakteryzując tę grupę związków chemicznych, ich właściwości, pochodzenie, podział oraz metody ograniczania emisji. Następny rozdział w tej części pracy poświęcony jest syntetycznym zeolitom typu Y. Przedstawione w nim zostały ich podział, budowa, właściwości, metody otrzymywania, oraz zastosowania. Kolejny rozdział poświęcony jest zagadnieniom modelowania procesu adsorpcji. Autorka przedstawia w nim znane, podstawowe modele adsorpcji oraz w skrócony sposób omawia metody modelowania kolumn adsorpcyjnych. Ostatni rozdział części teoretycznej jest podsumowaniem informacji zawartych w poprzednich trzech rozdziałach, najwięcej miejsca poświęcając znanym z literatury przypadkom zastosowania zeolitów do adsorpcji LZO. Część badawcza pracy obejmuje 4 rozdziały. W pierwszym z nich sformułowano tezę pracy, jej cel i zakres. Drugi rozdział opisuje przeprowadzone badania doświadczalne - przedstawia stosowaną aparaturę badawczą, opisuje przeprowadzone doświadczenia w zakresie syntezy zeolitu oraz wyniki badań właściwości otrzymanych materiałów sorpcyjnych, a następnie pokrótce omawia metodykę wyznaczania izoterm

adsorpcji. Kolejny rozdział poświęcony jest obliczeniom modelowym. Doktorantka do opisu równowagi adsorbent-adsorbat zastosowała aż 11 modeli w tym 2 rzadko wykorzystywane - model Marczewskiego-Jarońca oraz model Fritza-Schlundera. W dalszej części rozdziału przedstawiła dwa modele kolumny adsorpcyjnej pozwalające na symulację profilu stężeń w kolumnie - model równowagowo-dyspersyjny oraz model kinetyczno-dyspersyjny. Ostatni rozdział części doświadczalnej zawiera wyniki badań obejmujących:

- dobór warunków aktywacji materiałów ilastych,
- badania adsorpcji acetonu - wyznaczenie krzywych przebiecia,
- analizy wytworzonego zeolitu typu Y,
- wyznaczenie izoterm adsorpcji acetonu i butanonu-2 (metyloetyloketonu),
- modelowanie równowagi adsorpcyjnej i symulacja rozkładu stężeń w kolumnie

oraz ich omówienie. Część doświadczalną kończą wnioski końcowe oraz perspektywa dalszych badań. Cytowana w pracy literatura liczy aż 346 pozycji. Doktorantka zamieściła w pracy 30 tabel i 49 rysunków. Pracę uzupełniają 44 załączniki zawierające szczegółowe wyniki badań (znajdujące się na załączonej do pracy płycie CD. Ponadto oceniana praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim.

2. Zakres pracy, celowość podjęcia tematu

Oczyszczanie gazów odlotowych z lotnych związków organicznych (LZO) jest bardzo istotnym zagadnieniem z punktu widzenia ochrony i inżynierii środowiska. Od wielu lat emisja tych związków w Polsce utrzymuje się niezmiennie na podobnym poziomie. Głównym źródłem emisji są procesy związane z produkcją i stosowaniem paliw oraz rozpuszczalników. Sporym źródłem emisji są procesy spalania (produkty niepełnego spalania), a także procesy przemysłowe z wykorzystaniem rozpuszczalników. Oprócz przemysłu rafineryjno-petrochemicznego znaczące emisje powstają w procesach technologicznych w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym, a także w produkcji i stosowaniu farb i lakierów, oraz w poligrafii. Z uwagi na znaczne zróżnicowanie właściwości fizycznych i chemicznych lotnych związków organicznych dobór odpowiedniej metody ograniczania ich emisji nie jest sprawą łatwą. Jedną z najstarszych i dosyć powszechnie stosowanych metod redukcji emisji LZO jest proces adsorpcji na odpowiednio dobranych adsorbentach. Metod ta jest znana od bardzo wielu lat i zaliczana jest do tzw. metod regeneracyjnych pozwalających na odzysk LZO

emitowanego do atmosfery. Teoria adsorpcji znana jest od lat i doczekała się licznych publikacji, monografii oraz podręczników.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy adsorpcji na stosunkowo nowym typie adsorbentów - zeolitach typu Y. Większość znanych publikacji oraz aplikacji przemysłowych dotyczy adsorpcji na różnego rodzaju węglach aktywnych. Adsorpcja na zeolitach jest w znacznie mniejszym stopniu opisana w literaturze. W recenzowanej rozprawie doktorskiej autorka zajęła się między innymi stworzeniem nowego rodzaju adsorbentów z materiałów ilastych, w założeniu konkurencyjnych w stosunku do tradycyjnych adsorbentów węglowych. Można więc uznać, że jest to praca, której temat i zakres został trafnie wybrany - dotyczy on istotnego problemu inżynierii i ochrony środowiska - ograniczania emisji do atmosfery lotnych związków organicznych, których emisja w Polsce od wielu lat nie ulega istotnemu zmniejszeniu. Doktoranta dokonała przeglądu istniejących technologii, omówiła szczegółowo proces adsorpcji oraz przeprowadziła syntezę nowych rodzajów adsorbentów zeolitowych, które w dalszej części poddała badaniom procesu adsorpcji używając jako adsorbentu acetonu oraz butanu-2. Na początku części badawczej pracy doktorantka sformułowała 3 tezy badawcze, które następnie konsekwentnie udowadniała w swojej pracy:

- Efektywny adsorbent LZO można uzyskać w procesie syntezy pośredniej obejmującej etap rekrytalizacji naturalnego materiału ilastego;
- Dobór równań modelowych pozwala na symulację rozkładu stężeń konkurencyjnie adsorbowanych związków karbonylowych.

W świetle wyników pracy oraz sformułowanych na jej zakończenie wniosków, tezy te należy uznać za w pełni potwierdzone i udowodnione. Biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy w przedmiotowym zakresie można uznać to za oryginalny dorobek naukowy doktorantki.

3. Uwagi krytyczne

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Warzybok ma układ typowy dla prac doktorskich - zawiera wyraźnie wyodrębnioną część teoretyczną oraz część badawczą, a także posiada wyraźnie jasno sformułowane tezy badawcze, cel oraz zakres pracy. Szkoda jedna, że wnioski końcowe pracy zostały opracowane tak skrótowo, nie odnosząc się np. do wyboru modelu izotermy adsorpcji czy wyników modelowania procesu w

kolumnie adsorpcyjnej. Autorka wykonała ogromną pracę badawczą (wyniki zamieszczone są w 44 załącznikach), których obróbka matematyczna nie została praktycznie wyeksponowana w pracy, ograniczając się do zestawienia suchych wyników w pięciu tabelach (24 - 28). Podobnie skrótowy jest rozdział 3.2. w którym doktorantka prezentuje stosowane modele w sposób niezmiernie skrótowy nie przedstawiając między innymi założeń poczynionych przy ich formułowaniu, niezbędnych dla oceny ich poprawności. Szersze omówienie tych zagadnień z całą pewnością wpłynęłoby pozytywnie na jakość i przejrzystość pracy.

Jednocześnie w obszernej, liczącej blisko 150 stron pracy doktorantka nie ustrzegła się również pewnych nieścisłości oraz drobnych błędów. Większość z nich ma charakter czysto redakcyjny. Wśród najważniejszych należy wymienić:

- Opisanie problemu emisji LZO we wprowadzeniu oraz wstępie jest skrótowe i oparte często o źródła wtórne. Najlepszym źródłem szczegółowych danych o emisji LZO w Polsce i na świecie jest wydawany corocznie przez GUS Rocznik Statystyczny Ochrona Środowiska, z którego doktorantka jak się wydaje wcale nie korzystała.
- W pierwszym zdaniu wprowadzenia doktorantka podała informacje, że grupę LZO stanowi ok. 190 substancji, natomiast w Rozdziale 1.1 mowa jest o 252 substancjach. W rzeczywistości ani jedna ani druga liczba nie jest prawdziwa. W chwili obecnej znanych jest ok. 151 milionów związków chemicznych, z czego ponad 23 miliony z nich to związki organiczne, a więc znanych LZO jest z pewnością znacznie więcej.
- s. 11 - podstawową przyczyną samozapłonu adsorberów węglowych jest wysokie ciepło adsorpcji, a nie ich okresowa praca.
- s. 11 - słowo „użyłizacja” oznacza wykorzystanie, a nie unieszkodliwienie!.
- w rozdziale 1.2.3 brak jest jakichkolwiek odniesień do najczęściej w naszym Kraju spotykanej technologii ograniczania emisji LZO - polskiej technologii „Swingtherm”.
- s. 45 - równanie (1), znane jako prawo Henry’ego stosowane jest do opisu równowagi gaz-ciecz. Pomimo podanych odniesień literaturowych nie spotyka się stosowania tego równania do opisanie równowagi adsorpcyjnej.
- Na rysunkach 44A i 4B wskazane byłoby podanie parametrów statystycznych estymacji.

- s. 110 - wyjaśnienia wymaga, dlaczego wyeliminowano model Aranovicha-Donohue skoro wg tab. 25 uzyskał on bardzo dobra ocenę statystyczną.


Na podkreślenie jednocześnie zasługuje przemyślany i uporządkowany układ pracy dobra szata graficzna, choć czasami niektóre rysunki mogłyby być nieco większe. Czasami lekturę pracy utrudnia brak wyjaśnień symboli i skrótów w miejscu ich stosowania (np. przy tabelach).

4. Wnioski

Mimo sformułowanych powyżej uwag krytycznych recenzowaną rozprawę doktorską mgr inż. Magdaleny Warzybok należy ocenić bardzo pozytywnie. Związana jest ona z niezmiernie ważnym obszarem inżynierii i ochrony środowiska - ograniczaniem emisji do atmosfery lotnych związków organicznych. Praca jest spójna, przemyślana, uporządkowana i niesie w sobie ewidentny ładunek nowości. Recenzowana praca jest przykładem prawidłowego zastosowania odpowiednich metod badawczych oraz sformułowania opisu ważnego procesu technologicznego stosowanego w inżynierii i ochronie środowiska, w szczególności w ochronie atmosfery.

Przygotowana rozprawa dowodzi, że doktorantka dobrze poznała i opanowała warsztat pracy naukowo-badawczej oraz dysponuje znaczną wiedzą z zakresu reprezentowanej specjalności. Stwierdzam, że sformułowane w niniejszej recenzji uwagi mają charakter redakcyjno-dyskusyjny i nie obniżają wartości recenzowanej pracy, która spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim.

Reasumując, wnoszę więc o przyjęcie ocenianej pracy oraz dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Warzybok do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

KIEROWNIK ZAKŁADU
Technik Inżynierii Środowiska
Politechniki Łódzkiej

dr hab. inż. Grzegorz Wietosłowski, prof. ndzw. PŁ

Łódź, dn. 25 maja 2019 roku