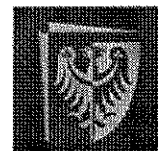


dr hab. inż. Izabela Sówka, prof. Uczelni

Politechnika Wroclawska
Wydział Inżynierii Środowiska
Zakład Inżynierii i Ochrony Atmosfery



Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 WROCLAW
tel. (71) 320 25 60
e-mail: izabela.sowka@pwr.edu.pl

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Warzybok

pt.

Adsorpcja Lotnych Związków Organicznych (LZO) na zeolitach typu Y

opracowana na podstawie uchwały Rady Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej z dnia 13. marca 2019 r. - pismo Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej - Pana dr hab. inż. Piotra Koszelnika, prof. PRz z dnia 20.03.2019 r.

Praca doktorska mgr inż. Magdaleny Warzybok dotyczy badań nad syntezą zeolitów typu Y drogą rekrytalizacji naturalnych materiałów ilastych (kaolinitu, haloizytu, bentonitu) oraz analizy ich zastosowania w procesach adsorpcji acetonu oraz ketonu metylowo-etylowego (MEK) połączonej z badaniami modelowania równowagi i dynamiki adsorpcji.

Podjęcie tematyki badawczej w zakresie określenia możliwości zastosowania otrzymanych syntetycznych zeolitów typu Y w procesach adsorpcji jest niewątpliwie istotne m.in. z aplikacyjnego punktu widzenia, w kontekście badań nad optymalizacją prowadzonego przez autorkę dysertacji w skali laboratoryjnej procesu syntezy i możliwości zastosowania naturalnych, szeroko dostępnych w przyrodzie materiałów ilastych, w produkcji alternatywnych do węgla aktywnego materiałów adsorpcyjnych.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Warzybok została przygotowana w formie i układzie obejmującym: oznaczenia i wymiary, wprowadzenie, przegląd stanu wiedzy m.in. w zakresie charakterystyki lotnych związków organicznych, ich pochodzenia i klasyfikacji, charakterystyki zeolitów syntetycznych typu Y, w tym m.in. ich syntezę, podział i właściwości

oraz modelowania adsorpcji LZO - ta część pracy została nazwana przez autorkę dysertacji jako jej część teoretyczna. Następnie, w określonej jako część badawcza dysertacji zawarto tezę i zakres pracy, metodykę badań doświadczalnych i modelowych oraz wyniki badań wraz z dyskusją, wnioski końcowe i wskazanie perspektywy dalszych badań. Integralnym elementem rozprawy doktorskiej jest literatura, spis rysunków, tabel oraz załączników, a także same załączniki, streszczenie w języku polskim i języku angielskim.

Określając jako główny cel swojej pracy syntezę zeolitu typu Y wraz z jego zastosowaniem do adsorpcji lotnych związków organicznych Pani mgr inż. Magdalena Warzybok określiła następujące tezy pracy:

- efektywny adsorbent LZO można uzyskać w procesie syntezy pośredniej obejmującej etap rekrytalizacji naturalnego materiału ilastego;
- dobór równań modelowych pozwoli na symulację rozkładu stężeń konkurencyjnie adsorbowanych związków karbonylowych;

oraz zrealizowała prace i badania obejmujące:

- przegląd literatury na temat usuwania LZO, syntezy zeolitów oraz modelowania równowagi i dynamiki adsorpcji LZO;
- dobór materiałów wyjściowych (substratów) i warunków syntezy zeolitu typu Y;
- analizę substratów i produktów syntezy;
- wyznaczenie izoterm adsorpcji wybranych LZO;
- dobór równań równowagowych i wyznaczenie parametrów stałych;
- wyznaczenie krzywych przebiegu wybranych LZO dla układów jedno- i dwuskładnikowych;
- dobór modelu matematycznego symulującego rozkład stężeń w kolumnie adsorpcyjnej dla układów jedno- i dwuskładnikowych.

W przygotowanej w syntetyczny sposób części teoretycznej pracy (rozdz. 1) mgr inż. Magdalena Warzybok dokonała charakterystyki lotnych związków organicznych, ich pochodzenia i klasyfikacji (rozdz.1), charakterystyki zeolitów syntetycznych typu Y (rozdz.2), ich syntezy, podział i właściwości oraz zastosowanie, charakterystykę modelowania adsorpcji LZO (rozdział 3) oraz podsumowała przegląd literaturowy przedstawiając obecny stan wiedzy w podjętej tematyce badań (rozdz. 4).

Rozważania autorki, szczególnie przedstawione w rozdziale nr 4 cz. I. uważam za dojrzałe i wykazujące znajomość poruszanej przez nią tematyki badań nad zjawiskami o złożonej naturze oraz wykazujące obszary badawcze, które wymagają dalszych prac i analiz o charakterze naukowym.

Rozdział 1 drugiej części pracy (cz. II) zawiera wspomniane wcześniej przeze mnie tezy, cel i zakres pracy.

Kolejny istotny element drugiej części pracy stanowi jej część doświadczalna (rozdz. 2), w której: rozdział 2.1 stanowi o zastosowanej metodyce badań doświadczalnych - listę zastosowanych odczynników i aparatury, rozdział 2.2 charakterystykę syntezy zeolitu, w tym: zastosowane substraty syntez (rozdz. 2.2.1), dobór temperatury aktywacji materiału ilastego (rozdz. 2.2.2), algorytm przygotowania mieszaniny reakcyjnej (rozdz. 2.2.3), dobór czasu starzenia (rozdz. 2.2.4) oraz dobór warunków krystalizacji (rozdz. 2.2.5), rozdział 2.3. analizę materiałów adsorpcyjnych: stratę po prażeniu (rozdz. 2.3.1), analizę ilościową jonów Na⁺ (rozdz. 2.3.2), identyfikację fazy krystalicznej (rozdz. 2.3.3), skład mineralogiczny (rozdz. 2.3.4) i skład pierwiastkowy (rozdz. 2.3.5), powierzchnię właściwą i porowatość (rozdz. 2.3.6), termostabilność (rozdz. 2.3.7), oraz morfologię powierzchni adsorpcyjnej (rozdz. 2.3.8). Rozdział 2.4. części badawczej dysertacji stanowi konsekwentnie o adsorpcji wybranych LZO: acetonu oraz ketonu metylowo-etylowego (MEK) i zawiera metodologię wyznaczania izoterm adsorpcji (rozdz. 2.4.1) oraz krzywych przebiecia złoża adsorpcyjnego (rozdz. 2.4.2), a rozdział nr 3 metodykę obliczeń modelowych obejmującą: wyznaczenie stałych równowagi adsorpcji (rodz.3.1) i modelowania krzywych przebiecia złoża adsorpcyjnego (rodz. 3.2.).

W rozdziale 4. dysertacji mgr inż. Magdalena Warzybok przedstawia m.in. wyniki przeprowadzonych badań i analiz wraz z ich dyskusją. I tak, kolejne rozdziały poświęcone są wynikom badań i analiz:

- nad procesem syntezy zeolitu Y (rozdz. 4.1) i dotyczą doboru warunków: aktywacji materiałów ilastych (rozdz. 4.1.1) starzenia (rozdz. 4.1.2) i krystalizacji (rozdz. 4.1.1);
- nad adsorpcją (rozdz. 4.2) acetonu na próbkach zeolitów Y otrzymanych na drodze rekrytalizacji kaolinu (rozdz. 4.2.1), bentonitu (rozdz. 4.2.2) i haloizytu (rozdz. 4.2.3);
- nad właściwościami wybranego zeolitu Y - ZE124 (rozdz. 4.3), w tym badań jego składu pierwiastkowego i mineralogicznego (rozdz. 4.3.1), analizy termograficznej (rozdz. 4.2.2) i badań właściwości strukturalnych (rozdz. 4.3.3 i rozdz.4.3.4);
- zastosowaniem wybranego zeolitu Y - ZE124 do adsorpcji acetonu i MEK (rozdz. 4.4), poprzez wyznaczenie izoterm adsorpcji wybranego zeolitu (rozdz. 4.4.1) oraz krzywych przebiecia złoża (rozdz. 4.4.2);

- modelowania adsorpcji gazów (rozdz. 4.5) obejmujących: modelowanie równowagi adsorpcji acetonu na zeolicie Y (ZE124) (rozdz. 4.5.1) oraz symulację rozkładu profili stężeń acetonu lub MEK w kolumnie adsorpcyjnej wypełnionej wyselekcjonowanym zeolitem ZE124 (rozdz. 4.5.2).

Zrealizowane przez autorkę ww. badania i analizy zostały przez nią podsumowane (rozdz.4.1.4, rozdz.4.2.4, rozdz.4.3.5, rozdz.4.4.3, rozdz.4.5.3) na każdym etapie i pozwoliły, ostatecznie, sformułować wnioski końcowe:

- synteza zeolitu Y na drodze rekrystalizacji materiałów ilastych wymaga doboru czasu poszczególnych etapów syntezy: aktywacji, starzenia i krystalizacji;
- zależność pomiędzy parametrami procesu nie jest liniowa, dlatego powinny one zostać eksperymentalnie dobrane do wyselekcjonowanego surowca wyjściowego;
- wydłużanie etapu starzenia nie zwiększa w istotnym stopniu wydajności procesu, pozwala jednak na wielokrotne skrócenie czasu procesu krystalizacji;
- nadmierne wydłużenie czasu krystalizacji lub podwyższenie temperatury aktywacji może skutkować wzrostem zawartości niepożądanego zeolitu typu P;
- zachowując te same warunki wszystkich etapów syntezy efektywność w przeliczeniu na masę otrzymanego produktu maleje w szeregu: kaolinit > haloizyt > bentonit; z kolei powinowactwo do acetonu maleje w szeregu: kaolinit > bentonit > haloizyt;
- forma zeolitu Y uzyskana na bazie kaolinitu zawiera prawie 80% fojazytu, charakteryzuje się wysoką termostabilnością oraz dobrymi parametrami strukturalnymi, które zapewniają nie tylko wysoką efektywność adsorpcji acetonu i MEK, ale również możliwość wysokotemperaturowej regeneracji i wielokrotnego użycia;
- modelowanie zarówno równowagi procesu, jak i rozkładu stężeń w kolumnie wskazuje, że mechanizm adsorpcji acetonu i MEK na zeolicie Y odpowiada monowarstwowej adsorpcji na homogenicznej powierzchni; zeolit Y wykazuje porównywalne powinowactwo do ww. gazów, ale siła wiązania MEK z powierzchnią jest większa niż acetonu, co skutkuje wypieraniem acetonu z fazy zeolitu;
- wyznaczone wartości parametrów stałych równowagi pozwalają na dokładną symulację rozkładu stężeń pojedynczych gazów w kolumnie adsorpcyjnej; parametry te nie odpowiadają adsorpcji konkurencyjnej, mogą być jednak wykorzystane (jako wartości startowe estymacji) do oszacowania ilości miejsc aktywnych dostępnych dla konkurencyjnie adsorbowanych gazów oraz siły ich wiązania z powierzchnią adsorpcyjną;
- porównywalna dokładność symulacji krzywych przebiegu złoza uzyskana dla modelu Równowagowo-Dyspersyjnego i Kinetyczno-Dyspersyjnego wskazuje, że równowaga

w układzie gaz – zeolit Y ustala się natychmiastowo; prostota modelu RD oraz rozmiary mikroporów, zapewniające swobodny transport cząsteczek acetonu i MEK, stwarzają możliwość wykorzystania zsyntezowanego zeolitu, jako wypełnienia rotorów zeolitowych.

W tak zwięźle w powyżej przez mnie opisany sposób mgr inż. Magdalena Warzybok zaprezentowała w pracy wyniki badań oraz analiz zmierzających do identyfikacji warunków procesowych istotnych w optymalizacji przebiegu syntezy badanych przez nią materiałów oraz oceny zastosowania wybranego zeolitu Y w procesie adsorpcji lotnych związków organicznych, co mogłoby, po uwzględnieniu badań na szerszą skalę, na przykład z ujęciem mieszanin rzeczywistych gazów procesowych, stanowić przyczynek do powstania efektywnych i alternatywnych do węgla aktywnego materiałów adsorpcyjnych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Warzybok jest przygotowana w przemyślany i w przeważającej części prawidłowy sposób – poniżej zwrócę tylko uwagę na kilka zagadnień natury polemicznej:

1. We *Wprowadzeniu* (str. 10) autorka pracy w jednym zdaniu odnosi się do skutków zdrowotnych wywołanych ekspozycją na LZO cytując literaturę np. z 2002 roku (poz. 2 w rozdziale *Literatura*). Wg mojej opinii jest to bardzo duże uproszczenie tak istotnej tematyki – tj. w zakresie oceny skutków zdrowotnych dot. zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery - i dostępne są nowsze wyniki badań w tym zakresie. *Proszę o rozszerzenie tego typu rozważań w planowanych przyszłych pracach.*
2. W rozdziale 1.1. (cz. I.) na rysunku nr 1 zestawiono udział procentowy poszczególnych źródeł/procesów w emisji LZO do atmosfery. *Proszę o rozszerzenie tego typu rozważań i wskazanie czy w Polsce, albo w wybranych krajów UE na przestrzeni ostatnich np. 10ciu lat udział poszczególnych źródeł w emisji LZO podlegał istotnym fluktuacjom?*
3. W rozdziale 1.2. (cz. I.) nazwanym *Metody usuwania LZO* dokonano przeglądu wybranych metod oczyszczania gazów z LZO. *Czy mając na uwadze rozważania autorki przedstawione w rozdziale 4.4.3. oraz dane dotyczące szacunkowych kosztów eksploatacyjnych (tabela 24) można ww. informacje uzupełnić i przygotować porównanie uwzględniające dostępne na rynku krajowym inne rozwiązania w zakresie metod oczyszczania gazów?*
4. W rozdziale 2.1. (cz. II.) zestawiono wykaz odczynników i aparatury. *Według mojej opinii w tej części zabrakło w dysertacji jednak specyfikacji technicznej stosowanych do pomiarów urządzeń (np. zakres pomiarowy, błąd pomiarowy, próg detekcji itd.).*
5. *Proszę w syntetyczny sposób uzasadnić raz jeszcze wybór zeolitu Y – określonego na str. 94 jako produkt ZE124 do analiz przedstawionych w rozdziałach 4.3, 4.4 oraz 4.5.*

6. *Mając na uwadze m.in. rozważania przedstawione w rozdziale 4.7. zatytułowanym Perspektywa dalszych badań proszę o ocenę możliwości zastosowania badanych zeolitów w procesach adsorpcji np. w przypadku gazów wieloskładnikowych.*

Oceniając pracę 'całościowo' pragnę jednak podkreślić iż wskazane przeze mnie pewnego rodzaju niedociągnięcia, czy niejasności, a także naprawdę nieliczne uchybienia redakcyjne nie pomniejszają osiągnięć naukowych w niej przedstawionych.

Wnioski

Mgr inż. Magdalena Warzybok w pracy doktorskiej, przygotowanej pod opieką promotora: dr hab. inż. Jolanty Warchoń, prof. PWr oryginalnie rozwiązała problem naukowy. Autorka dysertacji zebrała stan wiedzy w tematyce swojej pracy doktorskiej, co potwierdziło określony jej poziom ogólnej wiedzy teoretycznej, w tym w dziedzinie Nauk Technicznych, dyscyplinie: Inżynieria Środowiska. Pan Magdalena Warzybok jasno określiła cel swoich badań i ich zakres, a zrealizowane przez nią prace wykazały zasadność określonej metodologii badań i analiz. Doktorantka wykazała się także umiejętnością analizy i interpretacji wyników badań. Przeprowadzone w ramach dysertacji doktorskiej badania można uznać za badania o charakterze nowatorskim i posiadają, po przeprowadzeniu badań na szerszą skalę, potencjał aplikacyjny.

Reasumując, stwierdzam iż praca doktorska mgr inż. Magdaleny Warzybok spełnia wymagania stawiane dysertacjom doktorskim przez ustawę z roku 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.). W związku z powyższym wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Warzybok do publicznej obrony przedstawionej pracy doktorskiej.



Wrocław, 13. maja 2019 r.