

Prof. nzw. dr hab. Piotr M. Słomkiewicz
Zakład Fizyki Chemicznej
Instytut Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego
ul.Świętokrzyska 15 G 25-406 Kielce
Tel. 41 3497005 e-mail: piotres@ujk.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Dagmary Adamczyk pt:

"Wykorzystanie adsorpcji na regenerowanych węglach aktywnych do usuwania barwników ze ścieków"

1. Podstawa opracowania

Podstawą opracowania recenzji jest zlecenie Pani Dziekan Wydziału Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, dr hab. Lidii Dąbek, prof. PŚk z dnia 9.09.2014 roku, zgodnie z Uchwałą Rady Wydziału podjętą na posiedzeniu w dniu 9 lipca 2014 roku.

Rozprawa została przedłożona w formie książki wydanej przez Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej.

2. Analiza treści rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana na 278 stronach. Zawiera 84 rysunki, 115 tabel oraz spis literatury o 194 pozycjach. Treść rozprawy zawiera się w sześciu rozdziałach. Dwa pierwsze z nich mają charakter przeglądu literaturowego. W pierwszym z nich Pani mgr inż. Dagmara Adamczyk omówiła typy barwników stosowanych w przemyśle farbiarskim, a w drugim metody usuwania barwników z roztworów wodnych i ze ścieków. Przedstawiła m. in. nowoczesne procesy utleniania barwników z użyciem reakcji Fentona, fotolizy z promieniowaniem ultrafioletowym UV, procesów kombinowanych z wykorzystaniem UV oraz H_2O_2 ; O_3 ; O_3/H_2O_2 oraz procesy adsorpcji barwników na handlowych, zmodyfikowanych i regenerowanych węglach aktywnych.

W trzecim rozdziale Autorka sformułowała cele badawcze rozprawy, którymi było sprawdzenie możliwości wykorzystania węgla aktywnych do usuwania barwników kwasowych z roztworów wodnych, zbadanie wpływu regeneracji węgla reagentem Fentona i foto-Fentona na ich zdolności sorpcyjne w odniesieniu do barwników kwasowych oraz przeanalizowanie wpływu regeneracji na zmianę parametrów fizykochemicznych sorbentów węglowych.

Kolejne dwa rozdziały dotyczą prac eksperymentalnych.

W czwartym rozdziale Autorka zestawiała materiały wykorzystane w badaniach eksperymentalnych i opisała metodykę badań eksperymentalnych. Do badań wytypowano

barwniki kwasowe: zieleń naftolową B, błękit metylowy oraz barwniki handlowe Bemacid Red N-TF, Bemacid Yellow N-TF oraz Bamaplex Black D-R. Jako sorbentów użyła węgli aktywnych WD-extra i F300.

W rozdziale piątym, w dwunastu podrozdziałach - najobszerniejszej części pracy- Autorka przedstawiła zasadniczy materiał eksperymentalny. Wykonała badania adsorpcji barwników na węglach aktywnych z jednoskładnikowych i dwuskładnikowych roztworów wodnych. Badania wykonywała z użyciem ścieków modelowych i rzeczywistych. Regeneracji zużytego węgla aktywnego w procesie adsorpcji barwników dokonywała reagentem Fentona i foto-Fentona. Za pomocą tych reagentów zbadała także adsorpcję barwników na zregenerowanych węglach. Określiła wpływ regeneracji na ich właściwości sorpcyjne i strukturę poprzez oznaczanie wartości liczby jodowej. Na powierzchni węgla aktywnych oznaczyła stężenie tlenowych grup funkcyjnych. Wyznaczyła zawartość popiołu w węglach aktywnych przed i po procesie regeneracji oraz ich strukturę porowatą. Mierzyła także ubytek masy sorbentu węglowego po kolejnych procesach regeneracji.

W analizie wyników eksperymentalnych Pani mgr inż. Dagmara Adamczyk podjęła próby dopasowania teoretycznych modeli izoterm adsorpcji do doświadczalnych wyników pomiarów adsorpcji barwników na węglach aktywnych. Za pomocą metody najmniejszych kwadratów (algorytm Gaussa - Newtona) dopasowała według równań uproszczonych izoterm sorpcji Freundlicha, Langmuira, BET i Temkina do eksperymentalnie wyznaczonych izoterm sorpcji.

Na podstawie przeprowadzonej analizy i interpretacji otrzymanych wyników prac eksperymentalnych Autorka sformułowała sześć wniosków. Udowodniła, że reagent Fentona może być skutecznie wykorzystany do regeneracji węgla aktywnych zużytych w procesie adsorpcji barwników z roztworów wodnych i ścieków wytwarzanych przez przemysł tekstylny, a regeneracja reagentem Fentona jest korzystniejszą metodą odzysku węgla aktywnego niż metoda foto-Fentona. Wykazała, że optymalnym czasem regeneracji wybranych adsorbentów węglowych jest 30 minut. Zregenerowany reagentem Fentona węgiel aktywny WD-extra charakteryzował się lepszymi zdolnościami sorpcyjnymi niż węgiel aktywny F-300. Udowodniła, że reagent Fentona poprzez zmniejszenie wartości liczby jodowej, zmianę w powierzchni właściwej i objętości porów oraz zmianę stężenia powierzchniowych grup funkcyjnych wpływa na parametry fizykochemiczne i strukturę regenerowanego sorbentu węglowego, a jego zdolności sorpcyjne zmniejszały się w miarę kolejnych procesów regeneracji sorbentu węglowego tym reagentem. Zregenerowane reagentem Fentona węgle aktywne, pomimo zmniejszenia ich zdolności sorpcyjnych pod wpływem utleniania, mogą być skutecznie stosowane w procesie oczyszczania ścieków pochodzących z zakładów przemysłu tekstylnego.

Powyższe wyniki doświadczeń i wnioski z nich wynikające pogłębiają wiedzę dotyczącą metod unieszkodliwiania barwników w ściekach.

3. Uwagi krytyczne

1. Pani mgr inż. Dagmara Adamczyk dopasowała izotermy sorpcji Freundlicha, Langmuira, BET i Temkina do eksperymentalnie wyznaczonych izoterm sorpcji według wzorów uproszczonych stosując algorytm Gaussa - Newtona. Metoda ta jest poprawna, pomimo, że wymaga stosowania liniowej formy równań izoterm. Moim zdaniem łatwiej byłoby użyć do obliczeń metody najmniejszych kwadratów z algorytmem Levenberga-Marquardta, który umożliwi stosowanie podstawowych postaci równań Freundlicha, Langmuira, BET i Temkina.

2. W treści rozprawy Pani mgr inż. Dagmary Adamczyk są niejasności, liczne błędy językowe i niezręcznie sformułowane zdania (cytuję niektóre z nich):

1. str. 54 – brak informacji o typach i producentach niektórych aparatów badawczych.
2. str. 60 – brak informacji o mocy i długości promieniowania lampy UV w fotoreaktorze.
3. str. 66 i następna – brak jednostek przy niektórych wielkościach w równaniach adsorpcji,
– co oznacza zdanie *Równanie Langmuira może być przedstawione w postaci wzoru ?*
– co oznacza podpis *k- stała nawiązująca do ciepła adsorpcji ?*
4. str. 80 – *Porównując dwie metody analizy statystycznej tj. regresję liniową i estymację nieliniową w przypadku adsorpcji zieleni naftolowej B na węglu aktywnym WD-extra można stwierdzić, że w obu przypadkach lepszym dopasowaniem charakteryzowała się izoterma Langmuira.*
5. str. 99 – *Opierając się na danych z tabeli.*
6. str. 107 – *Jednak zauważono, że krotność regeneracji (od I do V) powoduje obniżenie zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego WD-extra w stosunku do adsorbowanego błękitu metylowego. W tym przypadku krotność – neologizm.*
7. str. 147 – *Kolejnym krokiem było określenie zawartości popiołu w badanych próbkach węgla. i dalej Po pięciu regeneracjach spadła ona do 6 %.*

4. Podsumowanie

Sformułowane przeze mnie uwagi krytyczne nie umniejszają wartości poznawczych recenzowanej rozprawy.

Pani mgr inż. Dagmara Adamczyk jest współautorką dziesięciu publikacji (w tym siedmiu z listy ministerialnej) oraz trzech przyjętych do druku, a także dziesięciu wystąpień na pięciu międzynarodowych i pięciu krajowych konferencjach.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Dagmary Adamczyk pt: "Wykorzystanie adsorpcji na regenerowanych węglach aktywnych do usuwania barwników ze ścieków" odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim, które określono w

Ustawie i dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595 oraz Ustawy i dnia 18 marca 2011 roku o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym, o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz zmianie niektórych ustaw (Dz. U. Nr 84, poz. 455 z późn. zmianami).

Proszę Wysoką Radę Wydziału Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Dagmary Adamczyk do publicznej obrony.

20 kwietnia 2014r. Piotr M. Stępczyński