

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Szperliński  
emerytowany profesor Politechniki Warszawskiej  
zam. Al. Armii Ludowej 6 m 153  
00-571 Warszawa

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Dagmary Adamczyk

pt. „Wykorzystanie adsorpcji na regenerowanych węglach aktywnych do usuwania barwników ze ścieków”

Promotor: prof. dr hab. Elżbieta Bezak-Mazur

Tematyka dysertacji doktorskiej nawiązuje do problemu usuwania barwników występujących w ściekach przemysłu tekstylnego, po procesie farbowania i płukania tkanin. Barwniki należą do zanieczyszczeń organicznych dość odpornych na biodegradację, często wykazują właściwości bakteriostatyczne, negatywnie działają na proces biologicznego oczyszczania ścieków. Spośród prezentowanych w literaturze różnych metod usuwania barwników ze ścieków przemysłowych na uwagę zasługują metody fizykochemiczne, w szczególności adsorpcja na węglach aktywnych. Zużyte sorbenty węglowe mogą być poddawane procesowi regeneracji w celu ich ponownego wykorzystania w procesie adsorpcji barwników.

Pani mgr inż. Dagmara Adamczyk podjęła zadanie naukowe dotyczące możliwości zastosowania węgla aktywnych zwłaszcza regenerowanych jako adsorbentów do usuwania barwników kwasowych z roztworu wodnego i rzeczywistych ścieków przemysłowych. Podjęcie tego rodzaju badań w ramach pracy doktorskiej uważam za w pełni uzasadnione.

Rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach.

### Charakterystyka rozprawy.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Dagmary Adamczyk stanowi liczące 278 stron opracowanie, zawierające 119 tabel, 84 rysunki, bibliografię, spis tabel i rysunków. Treść rozprawy obejmuje część teoretyczną i część eksperymentalną.

**Część teoretyczna rozprawy** zawiera charakterystykę barwników, źródła barwników w ściekach, charakterystykę ścieków z przemysłu włókienniczego, przegląd metod usuwania barwników z roztworów wodnych, ścieków komunalnych i przemysłowych. Większość cytowanych w rozprawie publikacji dotyczyła metod usuwania barwników z roztworów wodnych z zastosowaniem procesu adsorpcji na węglu aktywnym. Metody te opisano w rozdziale 2 przeglądu literaturowego. Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego Doktorantka sformułowała cele naukowe, hipotezy badawcze oraz cel użyteczny rozprawy doktorskiej.

**Część eksperymentalna rozprawy** obejmuje badania modelowe oraz badania z udziałem ścieków syntetycznych i rzeczywistych. Prezentację badań własnych Autorki rozprawy otwiera: opis materiałów (odczynniki, aparatura, sprzęt), opis stosowanych barwników (adsorbatów) i węgla aktywnych (adsorbentów), metodyka badań eksperymentalnych oraz analiza statystyczna wyników badań.

**Badania modelowe** prowadzone były z użyciem dotychczas nie badanych barwników kwasowych – Zieleni naftolowej B i Błękitu metylowego – jako adsorbatów. Adsorbentami były węgle aktywne WD-extra i F-300. Zużyte węgle aktywne poddawane były procesowi regeneracji za pomocą reagentów Fentona i foto-Fentona. Badania modelowe zostały poprzedzone rejestracją widma absorpcji wszystkich barwników użytych w badaniach eksperymentalnych. Wyznaczono krzywą kinetyczną adsorpcji Zieleni naftolowej B i Błękitu metylowego na węglach WD-extra i F-300. Z przebiegu krzywej kinetycznej wyznaczono czas osiągnięcia równowagi układu sorpcyjnego w warunkach statycznych. Wyznaczenie czasu równowagi (10 godzin) było niezbędne do kontynuowania badań eksperymentalnych nad adsorpcją barwników na węglach aktywnych. Adsorpcja barwników na sorbentach węglowych prowadzona była z roztworów wodnych jedno i dwuskładnikowych.

Wiodącym celem badań modelowych było ustalenie odpowiednich warunków regeneracji zużytych węgla aktywnych, w tym optymalnego czasu prowadzenia procesu regeneracji ( $t=30$  minut) i krotności regeneracji, dokonanie wyboru węgla aktywnego WD-extra lub F-300, dokonanie wyboru reagenta Fentona lub foto-Fentona.

Badania eksperymentalne nad adsorpcją Zieleni naftolowej B i Błękitu metylowego na świeżym i zregenerowanym reagentem Fentona węgla aktywnym WD-extra, zostały zweryfikowane na przykładzie ścieków syntetycznych.

Doktorantka przeprowadziła badania eksperymentalne nad adsorpcją barwników kwasowych Bemacid Red N-TF, Bemacid Yellow N-TF, Bemaplex Black D-R z roztworów wodnych jednoskładnikowych oraz ze ścieków rzeczywistych zawierających wymienione trzy barwniki. Adsorbentem był węgiel aktywny WD-extra świeży i po regeneracji reagentem Fentona. Ścieki pochodziły z zakładu tekstylnego, pobierane były po procesie barwienia i płukania tkanin.

Uzyskane z badań dane eksperymentalne umożliwiły Doktorantce wyliczenie wartości adsorpcji właściwej i sporządzenie doświadczalnych izoterm adsorpcji barwników. Poza adsorpcją oznaczane były wartości parametrów charakteryzujących wpływ procesu regeneracji na zdolność sorpcyjną i strukturę węgla aktywnych. Przedstawione zostały procedury analityczne oznaczania w/w parametrów a także badania adsorpcji barwników na węglach aktywnych, oznaczania rodzaju i stężenia tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni sorbentów węglowych świeżych i po regeneracji z wykorzystaniem metody Bohema, wspomaganej metodą Termogravimetryczną. Uzyskane z badań dane eksperymentalne poddano analizie statystycznej za pomocą programu Statistica Version 6.1. Przeprowadzono analizę statystyczną eksperymentalnych wartości adsorpcji barwników na węglach aktywnych świeżych i po kolejnych regeneracjach (I-V) reagentami Fentona i foto-Fentona. Wartości statystycznie istotne stanowiły podstawę sporządzania doświadczalnych izoterm adsorpcji. Podjęta została próba dopasowania modelu matematycznego doświadczalnych izoterm sorpcji barwników do modeli teoretycznych Freundlicha Langmuira, BET i Temkina. Za pomocą regresji liniowej w programie Statistica wyznaczono parametry modeli Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji barwników na węglu aktywnym świeżym i pięciokrotnie regenerowanym. Podjęto także próbę dopasowania wszystkich czterech teoretycznych modeli sorpcji do eksperymentalnie wyznaczonych izoterm sorpcji barwników. Za pomocą estymacji nieliniowej w programie Statistica wyznaczono współczynniki izoterm sorpcji barwników na świeżym i regenerowanym pięciokrotnie węglu aktywnym. Wyznaczone wartości współczynników korelacji ( $r^2$ ) i ( $r$ ) poszczególnych adsorbatów sugerowały rodzaj dopasowania określonych modeli teoretycznych do opisu procesu adsorpcji barwników na węglach aktywnych świeżych i po kolejnych regeneracjach. Na uwagę zasługuje próba dopasowania kształtu eksperymentalnych izoterm sorpcji barwników do jednego z pięciu modelowych typów izoterm Braunauera.

W programie Statistica sporządzone zostały macierze korelacji sugerujące wpływ reagentów Fentona i foto-Fentona na zmianę wartości parametrów fizykochemicznych, strukturę i zdolności sorpcyjne regenerowanych węgli aktywnych w odniesieniu do barwników kwasowych. Wyznaczone wartości współczynników korelacji, określają stopień korelacji i charakter współzależności pomiędzy parametrami, co ma istotne znaczenie przy ocenie wpływu wybranych parametrów na proces adsorpcji barwników. Ocena istotności korelacji była weryfikowana testem Fishera .

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Rozprawa stanowi dobrze zaprogramowane dzieło o charakterze poznawczym i aplikacyjnym. Obszerna licząca 194 pozycje bibliografia została dobrana prawidłowo, jest merytorycznie zgodna z tematem rozprawy doktorskiej oraz świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki do wykonania zadania badawczego. Wyniki badań eksperymentalnych przedstawiono w 102 tabelach i zilustrowano na 74 rysunkach, co świadczy o imponującym

zbiorze materiału eksperymentalnego. Przyjęta w pracy metodyka badań eksperymentalnych tak w zakresie analitycznym jak i eksperymentalnym jest zgodna z obowiązującymi normami i standardami.

Rozprawa ma charakter wielozadaniowy, złożony z szeregu cząstkowych zadań badawczych, określonych w celach i hipotezach pracy. Zadania te obejmowały:

1. Wykazanie możliwości wykorzystania węgla aktywnych do usuwania barwników z roztworów wodnych.
2. Wykazanie przydatności reagentów Fentona i foto-Fentona do regeneracji zużytych węgli aktywnych.
3. Określenie wpływu reagentów Fentona i foto-Fentona na zdolności sorpcyjne zregenerowanych węgli aktywnych w relacji do barwników kwasowych.
4. Przeprowadzenie analizy wpływu procesu regeneracji na zmianę parametrów sorbentów węglowych.
5. Ocenę możliwości zastosowania zregenerowanych węgli aktywnych do oczyszczania ścieków przemysłowych zanieczyszczonych barwnikami kwasowymi.

Do wiodących ustaleń o charakterze poznawczym i aplikacyjnym zaliczam:

1. Wyznaczenie warunków prowadzenia procesu adsorpcji barwników kwasowych na węglach aktywnych świeżych i zregenerowanych w tym: czasu osiągnięcia stanu równowagi układu adsorbat-adsorbent, optymalnego czasu trwania procesu regeneracji zużytego sorbentu węglowego oraz wielokrotności powtarzania regeneracji.
2. Wykazanie, że węgiel aktywny WD-extra jest korzystniejszym adsorbentem barwników kwasowych od węgla F-300.
3. Wykazanie, że regeneracja reagentem Fentona jest korzystniejszą metodą odzysku węgla aktywnego niż metoda foto-Fentona.
4. Wykazanie, że reagent Fentona może być efektywnie stosowany do regeneracji węgli aktywnych zużytych w procesie adsorpcji barwników kwasowych z roztworów wodnych i ścieków pochodzących z zakładów przemysłu tekstylnego.
5. Przeprowadzenie analizy wpływu regeneracji reagentem Fentona na powierzchnię właściwą, zdolności sorpcyjne, liczbę jodową objętość porów, zmniejszenie masy sorbentu oraz zmiany stężenia powierzchniowych grup funkcyjnych kwasowych i zasadowych węgli aktywnych zużytych w procesie adsorpcji barwników kwasowych.
6. Wykazanie przydatności statystycznie istotnych macierzy korelacji w ocenie wpływu reagenta Fentona na parametry fizykochemiczne i strukturę zregenerowanego sorbentu węglowego.

7. Podjęcie próby dopasowania modeli matematycznych eksperymentalnych izoterm sorpcji barwników kwasowych do modeli teoretycznych Freundlicha, Langmuira, BET i Temkina.
8. Podjęcie próby dopasowania kształtu izoterm eksperymentalnych do jednego z pięciu modelowych typów izoterm Braunauera.

Podsumowując ocenę merytoryczną rozprawy stwierdzam, że przedłożone w rozprawie cele i hipotezy pracy zostały w pełni zrealizowane.

Ustalenia dokonane na podstawie przeprowadzonych badań analitycznych i eksperymentalnych charakteryzują się dużymi walorami poznawczymi i aplikacyjnymi. Stanowią one oryginalny autorski dorobek Doktorantki.

Poza pozytywną oceną rozprawy mam uwagi i charakterze ogólnym i redakcyjnym.

#### Uwagi ogólne.

1. Rozprawa doktorska powinna zawierać rozdział obejmujący dyskusję podsumowującą wszystkie wykonane badania i wynikające z nich wnioski. Prezentowane w rozprawie wyniki badań eksperymentalnych moim zdaniem stanowią wystarczającą bazę danych niezbędnych do przeprowadzenia podobnej dyskusji.
2. W p. 6 „Wnioski” brak wniosku dotyczącego możliwości dopasowania określonego modelu teoretycznego sorpcji do izoterm eksperymentalnych.
3. Na str. 83 Doktorantka sygnalizuje pracę [Atkins 2000]. W bibliografii brak podobnego odnośnika.
4. Wskazane byłoby przedstawienie zaleceń w zakresie aspektów technologicznych wynikających z przeprowadzonych badań. Podobne zalecenia stanowiłyby istotny aspekt aplikacyjny rozprawy.

#### Uwagi redakcyjne.

1. Dotyczy poprawności zapisu nazw barwników kwasowych Bemacid Red N-TF i Bemacid Yellow N-TF jak podano na str. 56 i 57. W dalszej części pracy od str. 169, w tekście, tytułach rozdziału, tabelach i rysunkach, końcówki nazw w/w barwników zapisano jako „NT-F”. Która opcja zapisu jest poprawna „N-TF” czy NT-F”?
2. Rys. 5.5, 5.7 i 5.8 zapisano „stężenie procentowe”; powinno być: „stężenie równowagowe”. Uwaga dotyczy także rys. 5.48 i 5.49
3. Str. 83 wiersze 2g i 5 g oraz str. 111 wiersz 10g jest „Braunaera” powinno być „Braunauera”.
4. Str. 111 wiersz 10d str. 173 wiersz 9d jest „statyczna” powinno być „statystyczna”.
5. Str. 141 wiersz 11g jest „metody” powinno być „grupy” oraz wiersz 7g jest „WD-extra”, powinno być „F-300”.

6. Str. 149 Tabela 5.33 jest „WD-extra” powinno być „F-300”.
7. Str. 177 rys. 5.47, jest „F-300” powinno być „WD-extra”.
8. Str. 179 wiersz 5g, jest „z tabeli 5.32” powinno być „z tab. 5.56”.
9. Str. 219 rys. 5.83, jest „ze ścieków syntetycznych” powinno być „po procesie barwienia”.
10. Str. 228 poniżej tabeli 5.86 brakuje tekstu dotyczącego redukcji ChZT.
11. Str. 231 wiersz 14d, jest „Bemacid Red”, powinno być „Bemacid Black”.
12. Str. 232 wiersz 12g, jest „Procesura” powinno być „Procedura”
13. Str. 238 wiersz 1g, jest „liniowa”, powinno być „nieliniowa”.

Przedstawione wyżej uwagi ogólne i redakcyjne nie podważają ogólnego znaczenia merytorycznego badań i nie umniejszają istotnie wartości rozprawy, którą oceniam zdecydowanie pozytywnie.

#### **Wniosek końcowy.**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Dagmary Adamczyk została wykonana prawidłowo i stanowi Jej autorski dorobek naukowy.

Praca wnosi znaczące wartości poznawcze i aplikacyjne w zakresie wykorzystania regenerowanych węgli aktywnych w usuwaniu barwników kwasowych ze ścieków przemysłowych pochodzących z zakładów tekstylnych. Uzyskane wyniki badań pozwalają na ich uogólnienie i dalszą kontynuację.

Doktorantka wykazała się umiejętnością do samodzielnego prowadzenia badań.

Dysertacja mgr inż. Dagmary Adamczyk spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym z późniejszymi zmianami. W tym odniesieniu wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej o dopuszczenie mgr inż. Dagmary Adamczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, dnia 30 października 2014r.

  
Zbigniew Szperliński