

## RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. DOROTY CZARNA-JUSZKIEWICZ PT.  
„ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW OTRZYMANYCH Z ODPADOWYCH ŹRÓDEŁ KRZEMIONKI  
DO USUWANIA JONÓW RTĘCI Z ROZTWORÓW WODNYCH ORAZ ŚCIEKÓW Z SEKTORA  
ENERGETYCZNEGO”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Pracowni Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska Zakładu Gospodarki o Obiegu Zamkniętym Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Magdaleny Wdowin specjalisty z geochemii i inżynierii środowiska. Tematyka badań przedstawionych w rozprawie jest kontynuacją bardzo interesujących prac prowadzonych w zespole Profesor Magdaleny Wdowin m.in. nad określeniem warunków syntezy sorbentów zeolitowych na bazie popiołów lotnych lub przetworzonych paneli fotowoltaicznych i ich wykorzystania w procesach oczyszczania wód, ścieków i gazów.

Celem recenzowanej rozprawy było opracowanie efektywnych, a jednocześnie zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska metod syntezy zeolitów z odpadów przemysłowych o wysokiej zawartości krzemionki. Istotnym elementem badań było ich wykorzystanie jako sorbentów w procesie usuwania jonów rtęci(II) ze ścieków IMOS.

Szczegółowe cele badawcze były następujące:

1. Otrzymanie zeolitów A i X metodą hydrotermiczną z materiałów odpadowych,
2. Optymalizacja procesu syntezy zeolitów,
3. Ocena ekologiczności procesu,
4. Ocena właściwości sorpcyjnych otrzymanych zeolitów,
5. Ocena efektywności działania zeolitów w odniesieniu do ścieków pochodzących z IMOS.

Praca doktorska Pani mgr inż. Doroty Czarna-Juszkiewicz zawiera 183 stron maszynopisu, 30 tabel, 50 rysunków, załącznika A składającego się z 68 dyfraktogramów



próbek zeolitów z podanymi warunkami ich syntezy oraz 156 dobrze dobranych odnośników literaturowych z których 92 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej syntezy zeolitów, struktury oraz właściwości fizykochemicznych i ich zastosowania w procesach usuwania jonów rtęci(II) z wód i ścieków co dowodzi również o Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. **Jest Ona współautorką 7 wartościowych artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF=50,452 (z tego dorobku na 3 artykułach o sumarycznym IF=21,623 oraz wynikach nieopublikowanych opiera się Jej rozprawa), 4 artykułach w czasopismach z listy B MNiSzW, 1 monografii w języku angielskim, 1 rozdziału w monografii oraz 2 referatów i 4 posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i 1 referacie i 8 posterach prezentowanych na konferencjach zagranicznych opublikowanych w materiałach konferencyjnych.**

Każdy z tych 7 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej prezentuje wysoki poziom naukowy. Są one ambitne pod względem celów, poprawne z punktu widzenia zastosowanych metod badawczych i uzyskanych rezultatów badań, które mają zarówno duże znaczenie poznawcze jak i aplikacyjne. **Publikacje Doktorantki były cytowane 312 razy, a indeks Hirscha wynosi 7.** Dorobek naukowy Doktorantki jest godny uznania. Jest Ona członkiem społeczności naukowej rejestrowanym przez światowe bazy danych(np. [www.scopus.com](http://www.scopus.com)). **Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka była głównym wykonawcą dwóch projektów badawczych finansowanych przez NCBR (2013-2016, 2016-2019). Ponadto jest głównym wykonawcą w projekcie finansowanym w ramach programu ERA-NET (2025-2029).** Praca napisana jest starannie i jest poprawna pod względem językowym i graficznym, a proporcje pomiędzy zagadnieniami o charakterze podstawowym i opisem badań własnych zostały właściwie wyważone. Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym praca była głęboko przemyślana.

Recenzowana rozprawa ma charakter badań zarówno podstawowych jak i aplikacyjnych o szerokim zakresie i otrzymane przez Doktorantkę wyniki mogą znaleźć



zastosowanie zarówno w technologiach otrzymywania zeolitów jak i metodach usuwania jonów rtęci(II) z wód i ścieków.

Rozprawę doktorską można podzielić na dwie części: część pierwszą literaturową oraz drugą eksperymentalną. Część literaturowa składa się z trzech rozdziałów. Rozdział pierwszy poświęcony jest wybranym problemom środowiskowym sektora energetycznego. Energetyka konwencjonalna należy do głównych źródeł antropogenicznych emisji rtęci do atmosfery wynikających ze spalania węgla. Ponadto, ścieki generowane w procesie IMOS oraz metodzie rtęciowej otrzymywania NaOH zawierają m.in. związki rtęci, które mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska wodnego. Wyróżnia się cztery główne formy rtęci występujące w środowisku tj. elementarna ( $\text{Hg}^0$ ), utleniona ( $\text{Hg}^{2+}$ ), metylortęć ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a dokładniej  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgI}$ ) oraz związaną z cząstkami stałymi ( $\text{Hg}_p$ ). Pierwiastek ten po uwolnieniu do atmosfery i przejściu przez cykl przemian chemicznych zdolny jest do akumulacji w wodzie oraz glebie stanowiąc zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Stężenie rtęci oraz w jakich formach występuje w spalinach jest uzależnione od jej zawartości w węglu, temperatury panującej w komorze spalania oraz od zawartości fluorowców w paliwie, które powodują utlenianie rtęci. Istotny jest rodzaj spalonego węgla, gdyż różnica między zawartością rtęci w węglu kamiennym i brunatnym może przyjmować wartość 1mg/kg w przypadku węgla brunatnych. Natomiast średnio w węglu kamiennym kształtuje się na poziomie 0,332 mg/kg. W kolejnym kroku dzięki wykorzystaniu elektrofiltrów ESP możliwe jest usunięcie rtęci związanej z cząstkami stałymi ( $\text{Hg}_p$ ). Wykazano, że na efektywność usuwania rtęci na tym etapie wpływa zawartość niedopalonego węgla jak i właściwości fizykochemiczne oraz skład mineralny popiołu lotnego. IMOS jest kluczowym etapem w usuwaniu rtęci w elektrowniach węglowych. Elektrownie te wykorzystują wodę gruntową lub powierzchniową do wytwarzania pary w celach oczyszczania spalin chłodniczych oraz w niektórych procesach lub przeróbce popiołu. Duże zużycie wody generuje ścieki, których zrzuty do rzek i jezior stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska. Nieoczyszczone ścieki z IMOS zawierające jony metali i półmetali (takie jak kadmu, chromu, miedzi, rtęci, niklu, ołowiu, cynku i arsenu) mogą być niebezpieczne dla środowiska ze względu na możliwość kumulowania się toksycznych związków w łańcuchu pokarmowym prowadząc do pojawienia się chorób przewlekłych oraz zaburzeń rozwojowych



u ludzi i zwierząt. Niektóre z tych związków mogą mieć kancerogeny charakter, powodować niewydolność oddechową a nawet śmierć. Do najskuteczniejszych metod oczyszczania wód i ścieków z jonów metali ciężkich (a zwłaszcza jonów rtęci) zalicza się sorpcję, wymianę jonową oraz techniki membranowe. Najpopularniejszymi i najczęściej stosowanymi sorbentami są węgle aktywne w postaci proszkowej lub granulowanej. Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego są określone zarówno przez odpowiednio rozwiniętą geometryczną strukturę porów, jak i poprzez chemiczny charakter ich powierzchni wewnętrznej, a szczególnie od obecności tlenu i wodoru w grupach powierzchniowych. Grupy funkcyjne i zdelokalizowane elektrony struktury grafitowej określają chemiczny charakter powierzchni węgla aktywnego. Poprawę wydajności sorpcji jonów rtęci(II) można uzyskać poprzez modyfikację powierzchni węgla aktywnego siarką względnie związkami organicznymi zawierającymi grupy tiolowe. Z całej gamy jonitów selektywnych w stosunku do jonów rtęci(II) praktyczne zastosowanie znalazły jonity z grupami tiolowymi ewentualnie z grupami funkcyjnymi zawierającymi siarkę i azot. Selektywne jonity typu ALM produkowane przez japońską firmę Society of Synthetic Organic Chemistry mają grupy funkcyjne zawierające siarkę i azot charakteryzujące się dużym powinowactwem w stosunku do jonów metali ciężkich pozwalając obniżyć ich poziom z 20-30 ppm do ilości poniżej 1ppb. Jonity tego typu są polecane do usuwania jonów metali ciężkich w różnych gałęziach przemysłu np. jonit ALM-525 selektywnie sorbuje jony Cr(III), As(III), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) itp. z roztworów wodnych. Zdolność sorpcyjna tych jonitów zależy od stężenia i pH roztworu zewnętrznego, przy czym najlepsze wydajności osiąga się w roztworach alkalicznych np. jeden z jonitów tego typu obniża stężenie jonów kadmu(II) do 0,5ppb, rtęci(II) do 0,1ppb, ołowiu(II) do 1ppb oraz chromu(III) do 10ppb. Do usuwania rtęci(II) poleca się jonit ALM-125, którego zdolność adsorpcyjna (w stosunku do Hg(II)) wynosi 680g Hg(II)/kg w roztworze wodnym, natomiast 340g Hg(II)/kg w 10% roztworze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W wielu krajach Europy Zachodniej stosowana jest przemysłowa metoda usuwania jonów rtęci(II) ze ścieków oparta na licencji holenderskiej firmy Akzo Zout Chemie, której podstawę stanowi wykorzystanie selektywnie działającego na jony rtęci jonitu Imac TMR. Jonit ten stosuje się do selektywnej sorpcji jonów rtęci(II) z roztworów technologicznych, głównie z solanki stosowanej w elektrolizie metodą rtęciową, a także ze ścieków. Pierwsza instalacja



przemysłowa (o zdolności przerobowej  $15 \text{ m}^3/\text{h}$ ), w której wykorzystano Imac TMR do sorpcji jonów rtęci(II) została uruchomiona w 1973 roku w Delfzijl (Holandia). Obecnie instalacje takie o zdolności przerobowej od  $2$  do  $60 \text{ m}^3/\text{h}$  pracują w wielu krajach świata. W rozdziale tym Doktorantka również zwróciła uwagę, że innym problemem negatywnie wpływającym na środowisko są powstające w procesie spalania węgla kamiennego i brunatnego popioły lotne stanowiące największy udział ubocznych produktów spalania. W oparciu o sumaryczną zawartość  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{CaO}$  Amerykańskie Towarzystwo Badań i Materiałów ASTM opracowało klasyfikacje popiołów lotnych, wyróżniając klasę F, C oraz materiały puculanowe grupa N. Popioły klasy F ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$ ,  $\text{SO}_3 \leq 5\%$ , straty prażenia  $\leq 6\%$  i alkalia w przeliczeniu na  $\text{Na}_2\text{O} \leq 1,5\%$ ) powstają ze spalania węgla bitumicznego (kamiennego) lub antracytowego oraz popioły klasy C ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$ ,  $\text{SO}_3 \leq 5\%$ , straty prażenia  $\leq 6\%$  i alkalia w przeliczeniu na  $\text{Na}_2\text{O} \leq 1,5\%$ ) i zawierają znaczne ilości  $\text{CaO}$ . Popioły lotne znalazły zastosowanie jako tanie i ekonomicznie opłacalne sorbenty do oczyszczania wód i ścieków. Wykazano, że niespalony węgiel znajdujący się w popiele lotnym umożliwia adsorpcje związków organicznych takich jak: barwniki, fenole, herbicydy, polichlorowane bifenole itp. oraz toksycznych jonów metali ciężkich. Rozdział ten kończą informacje dotyczące utylizacji paneli fotowoltanicznych. Wycofane z eksploatacji moduły zawierają toksyczne metale ciężkie takie jak: miedź, kadm i ołów oraz trudno degradowalne polimery, które pozostawione na składowiskach stanowią duże zagrożenie dla środowiska, a odzysk srebra z paneli prowadziłby do szeregu korzyści, takich jak np. ograniczenie wykorzystania zasobów naturalnych. W przypadku recyklingu Eol-PV możliwe są dwie drogi przerobu w pętli otwartej oraz zamkniętej. Proces w pętli otwartej charakteryzuje się niższą wydajnością i dotyczy przede wszystkim materiałów sypkich takich jak: szkło, ramy aluminiowe oraz miedź. Z kolei z pętli zamkniętej stopień recyklingu jest wyższy i zarówno obejmuje odzysk materiałów sypkich jak i pierwiastków z ogniw (np. Ag, Si, Al, Cu itp.).

W rozdziale 2 omówiła wykorzystanie procesów adsorpcyjnych w technologiach oczyszczania ścieków przemysłowych. Doktorantka przedstawiła w tabeli 9 porównanie przydatności różnego typu adsorbentów (takich jak węgiel aktywny, zeolity, nanoadsorbenty,



MOFy i biowęgiel) z uwzględnieniem rodzaju usuwanego zanieczyszczenia, wydajności procesu oczyszczania, łatwości syntezy adsorbenta, zdolności do regeneracji, kosztów wytwarzania oraz wpływu na środowisko. I tak węgiel aktywny mimo wysokiej wydajności w usuwaniu zarówno związków organicznych jak i jonów metali ciężkich, charakteryzuje się umiarkowaną łatwością syntezy oraz relatywnie wysokimi kosztami produkcji i regeneracji. Zeolity charakteryzują się wysoką efektywnością w procesie usuwania jonów metali ciężkich, a ich zaletą są niższe koszty i mniejsze obciążenie środowiska. Nanoadsorbenty i MOFy wyróżniają się wysoką wydajnością adsorpcji szczególnie przy niskich stężeniach zanieczyszczeń, ale ich wadą są zarówno wysokie koszty otrzymywania jak i stopień skomplikowania syntezy. Biowęgiel charakteryzuje się niskim kosztem otrzymywania i przyjaznym profilem środowiskowym, ale jego efektywność i możliwość regeneracji są ograniczone. Do najczęściej stosowanych izoterm adsorpcji opisujących układy, z których usuwane są zanieczyszczenia należą izotermy: Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza, Temkina, Sipsa, Totha oraz Redlicha- Petersona. Doktorantka przedstawiła charakterystyki izoterm wraz z odpowiadającymi im równaniami, które zostały zastosowane w niniejszej rozprawie. Ponad to omówiła czynniki wpływające na efektywność adsorpcji. Przebieg procesu adsorpcji zależy głównie od powierzchni właściwej adsorbenta i jego właściwości, początkowego stężenia adsorbentu, pH i temperatury roztworu, dawki adsorbenta, czasu kontaktu faz oraz występowania jonów współistniejących. Część literaturową kończy rozdział 3 poświęcony zeolitom i ich strukturze, właściwościom fizykochemicznym oraz zastosowaniu. Zeolity to glinokrzemiany litowców i berylowców o trójwymiarowej krystalicznej strukturze szkieletowej złożonej z tetraedrów  $TO_4$  ( $T = Si$  lub  $Al$ ). Uwzględniając porowatość struktury zeolitów materiały te można zdefiniować jako nieorganiczne związki mikroporowate, których krystaliczna struktura zawiera pory różnego kształtu i rozmiaru oraz puste przestrzenie wypełnione dużymi jonami i cząsteczkami wody. Zeolity można również definiować jako krystaliczne nieorganiczne polimery składające się z tetraedrów  $TO_4$  połączonych ze sobą za pomocą wspólnych dla dwóch tetraedrów atomów tlenu. Według innej definicji zeolitami nazywa się materiały o otwartej strukturze, dzięki której mogą odwracalnie sorbować i desorbować wodę, a pozaszkieletowe kationy (litowców lub berylowców) obecne w strukturze mogą łatwo ulegać wymianie. Zeolity ze względu na



swoje interesujące właściwości fizykochemiczne znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, ochronie środowiska, energetyce, rolnictwie, medycynie oraz w innych dziedzinach. Zeolity wykorzystuje się na różnych etapach procesu oczyszczania wody. Dotychczasowe zastosowanie sprowadza się do sorpcji jonów amonowych, usuwania radioizotopów oraz jonów metali ciężkich. Zeolity są stosowane do odżelaziania i odmanganowania wód. W literaturze naukowej zeolity nazywa się materiałem XXI wieku. Wynika to z ciągłego pojawiania się zarówno nowych możliwości otrzymywania zeolitów jak też eksperymentalnych i teoretycznych metod badania ich właściwości fizykochemicznych, a więc i nieznanymi dotychczas możliwości zastosowania.

**Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa rozprawy stanowi dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część rozprawy ma bardzo dużą wartość jako materiał, źródłowy ponadto dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych.**

Metody zastosowane w rozprawie można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich dotyczy otrzymania adsorbentów, natomiast druga odnosi się do usuwania jonów rtęci(II) z modelowych roztworów lub ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

W przypadku syntezy zeolitów do najważniejszych procedur stosowanych w rozprawie należy zaliczyć:

- Syntezę hydrotermiczną z zastosowaniem metody planowania eksperymentu DOE oraz wykorzystania różnych źródeł krzemionki,
- Cykliczne wykorzystanie przesączu powstałego w procesach syntezy.

Adsorpcję jonów rtęci(II) z roztworów wodnych przeprowadzono statycznie i dynamicznie. Głównym celem tej procedury było określenie efektywności adsorpcji jonów rtęci(II) przez otrzymane w etapie pierwszym zeolity typu X i A oraz analizę wpływu warunków prowadzenia procesu na stopień usuwania jonów rtęci(II). Synteza zeolitów została zaprojektowana i przeprowadzona zgodnie z zasadami metody planowania eksperymentu z wykorzystaniem pełnego planu czynnikowego. Wykorzystanie jej miało na celu uzyskanie maksymalnej ilości informacji w zakresie czynników wpływających na otrzymane struktury wybranego zeolitu, przy jednoczesnym ograniczeniu liczby prób do



niezbędnego minimum. Do otrzymania zeolitów X i A metodą hydrotermiczną zastosowano plan statystyczny zdeterminowany, kompletny dwupoziomowy, który oznaczono symbolem PS/DK 2<sup>4</sup> (typ planu eksperymentu kompletnego uwzględniający wszystkie kombinacje 4 czynników przy dwóch poziomach). Oznacza to, że parametry syntezy zeolitów zostały dobrane w sposób ściśle określony, uporządkowany i wykluczający losowość doboru. Czynniki wejściowe (badane zmienne) przyjęły wartość na dwóch poziomach zmienności: górnym i dolnym. Poziomy zmienności oraz wartości zmiennych wejściowych zostały dobrane na podstawie doświadczenia Doktorantki w zakresie syntezy zeolitów metodą hydrotermiczną oraz danych literaturowych.

Zeolit X (należący do Grupy 4 i typu D6R) otrzymano konwencjonalną jednostopniową syntezą hydrotermiczną. Naważkę popiołu lotnego oraz roztwór wodorotlenku sodu lub potasu o określonym stężeniu umieszczono w naczyniu z teflonu, szczelnie zamknięto i poddano obróbce termicznej w odpowiednim czasie i temperaturze. Po syntezie mieszaninę przefiltrowano i poddano suszeniu w temperaturze 373 K i czasie 24 h. Wykazano, że w przypadku syntezy zeolitu X badanymi czynnikami wpływającymi na tworzenie struktury krystalicznej były czas i temperatura krystalizacji oraz rodzaj i stężenie wodorotlenku. W przypadku otrzymania zeolitu X z popiołu lotnego z węgla kamiennego za czynniki wyjściowe przyjęto:

- Rodzaj wodorotlenku (NaOH lub KOH)
- Temperatura krystalizacji,
- Stężenie wodorotlenku

Czynnik wyjściowy stanowił wynik analizy jakościowej otrzymanych faz krystalicznych na podstawie porównania otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich. Pozwoliło to na identyfikację dominujących faz krystalicznych w materiale oraz zależności składu fazowego od warunków syntezy. Wartości czynników wejściowych syntezy zeolitu X są następujące: poziom dolny (-), 2 mol/dm<sup>3</sup> KOH, temperatura krystalizacji 363 K i czas krystalizacji 9 h i poziom górny (+), 3 mol/dm<sup>3</sup> NaOH, temperatura krystalizacji 383 K i czas krystalizacji 24 h. W tabeli 18 przedstawiono wygenerowaną macierz z wartościami czynników, zgodnie z którymi należy przeprowadzić syntezy hydrotermiczne. Otrzymano 16



możliwych czynników, które powtórzono trzykrotnie uzyskując sumaryczną liczbę próbek równą 48.

Głównym surowcem zastosowanym do syntezy zeolitu A (należący do grupy 3 i typu D4R) była frakcja o wysokiej zawartości krzemu wydzielona z termolitycznie przetworzonego panelu PV. W celu zwiększenia zawartości glinu do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono folie aluminiową (>99%). Do analizy wpływu warunków syntezy na skład fazowy sorbenta określono następujące czynniki wejściowe:

- ✓ Stopień zmielenia frakcji panelu,
- ✓ Temperaturę krystalizacji
- ✓ Stężenie wodorotlenku sodu

Analogicznie jak w przypadku zeolitu X punktem wyjścia były wyniki jakościowej analizy dyfraktogramów rentgenowskich otrzymanych próbek. Wartości czynników wejściowych syntezy zeolitu A są następujące: poziom dolny (-), czas mielenia 5 min., temperatura krystalizacji 333 K, czas krystalizacji 72 h, stężenie NaOH -3 mol/dm<sup>3</sup> oraz poziom górny(+), czas mielenia 10 min., temperatura krystalizacji 363 K, czas krystalizacji 14 h i stężenie NaOH – 3,0 mol/dm<sup>3</sup>. Wygenerowanie matrycy doświadczeń przeprowadzono analogicznie jak w przypadku zeolitu X. W celu weryfikacji powtarzalności metody wykonano powtórzenie dla próby, w której uzyskano najlepiej wykształconą strukturę zeolitu A. Jednym z produktów odpadowych wytwarzanych w hydrotermicznej metodzie otrzymania zeolitów jest przesącz zawierający stosunkowo dużo związków krzemu(IV), glinu(III) i sodu(I). Na szczególne podkreślenie zasługuje wykorzystanie przez Doktorantkę tego przesączu do syntezy zeolitów X i A. Do charakterystyki otrzymanych zeolitów stosowano następujące metody instrumentalne: proszkową dyfraktometrię rentgenowską PXRD (analiza składu fazowego), rentgenowską spektroskopię fluorescencyjną z dyspersją energii EDXRF (analiza chemiczna jakościowa i ilościowa sorbentów), skaningową mikroskopię elektronową (analiza morfologii kryształów oraz jakościowa i ilościowa analiza składu chemicznego sorbentów), dyfrakcję laserową (do analizy rozkładu wielkości cząstek) oraz analizę teksturalną sorbentów metodą adsorpcji azotu. Stężenie rtęci w roztworach wodnych analizowano za pomocą analizatora DMA-80. Do opracowania planu statystycznego eksperymentu, analizy izoterm adsorpcji oraz modelowania procesów sorpcji dynamicznej



zastosowano środowiska programistyczne Python. Analizy przeprowadzono z użyciem bibliotek umożliwiających zarówno dopasowanie modeli adsorpcji jak i ich wizualizację. Python został także wykorzystany do przetwarzania danych eksperymentalnych, generowania wykresów oraz oceny dopasowania modeli przy użyciu współczynnika determinacji ( $R^2$ ). Badania nad usuwaniem jonów rtęci(II) z roztworów modelowych oraz ścieków z IMOS przeprowadzono wykorzystując metodę sorpcji statycznej i dynamicznej. Określono wpływ następujących parametrów: pH, czasu kontaktu faz, masy adsorbenta oraz stężenia początkowego adsorbentu na efektywność usuwania jonów rtęci(II) i pojemność adsorpcyjną odpowiedniego zeolitu. Na podstawie wyników uzyskanych z procesu sorpcji jonów rtęci(II) metodą statyczną, przeprowadzono analizę kinetyki adsorpcji, która polegała na dopasowaniu modeli kinetycznych uwzględniając równanie pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu oraz dyfuzji wewnątrzcząstkowej. Stan równowagi adsorpcji został opisany przez modele izoterm adsorpcji z dwoma parametrami m.in. Langmuira, Freundlicha (równanie) i Dubinina-Raduszkiewicza oraz z trzema parametrami jak izotermy Sipsa, Totha oraz Redlicha-Petersona. Badania sorpcji przeprowadzono metodą dynamiczną skorelowaną z modelami Adamsa-Boharta, Yoona-Nelsona oraz Wolbromskiej w celu oceny dynamiki procesu oraz porównania efektywności otrzymanych adsorbentów w usuwaniu jonów rtęci(II) zarówno z roztworów modelowych jak i ścieków.

Głównym surowcem wykorzystywanym do syntezy zeolitów typu X był popiół, który uzyskano jako produkt uboczny spalania węgla kamiennego metodą konwencjonalną w kotle pyłowym. Suma głównych składników popiołu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  przekracza 70% co pozwala zakwalifikować go do klasy F wg klasyfikacji ASTM. Analiza składu fazowego XRD wykazała, że głównym składnikiem tego popiołu jest szkliwo glinokrzemianowe. Ponadto zidentyfikowano obecność mullitu, kwarcu oraz hematytu. Obserwacje mikroskopowe SEM-EDS morfologii ziaren wykazały, że w badanym popiele dominowały kuliste formy szkliste. Wynik analizy EDS potwierdza, że główne składniki popiołu lotnego to związki krzemu i glinu. Stwierdzono również związki żelaza oraz podobnie jak w analizie XRF obecność  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$  i  $\text{K(I)}$ . Wyboru reprezentatywnej próbki (otrzymanego z popiołu lotnego) zeolitu typu X do szczegółowej charakteryzacji dokonano postępując według następujących kroków:



- Przeprowadzono szereg syntez,
- Dokonano analizy wpływu czynników na stopień krystaliczności, materiału, na podstawie której określono optymalne warunki syntezy zeolitu X,
- Dokonano charakterystyki morfologicznej, strukturalnej teksturalnej i fizykochemicznej zeolitu charakteryzującego się najlepiej wykształconą strukturą.

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich można wnioskować, że zmiana warunków temperatury i czasu syntezy, a także rodzaj zastosowanego wodorotlenku litowca silnie wpływają na występowanie i intensywność pików dyfrakcyjnych, czyli skład mineralny próbek. Stwierdzono, że zastosowanie roztworów NaOH lub KOH spowodowało największe różnice w składzie fazowym próbek. Wykazano, że największy stopień uporządkowania struktury zaobserwowano dla próbek zeolitu X otrzymanych w wyniku syntezy przeprowadzonej w temperaturze 363 K przez 24 h przy stężeniu roztworu NaOH wynoszącym 3 mol/dm<sup>3</sup>. Wykazano, że obniżenie stężenia NaOH z 3 do 2 moli/dm<sup>3</sup> przy tym samym czasie syntezy spowodowało wyraźne pogorszenie struktury zeolitu. Na podstawie analizy za pomocą SEM-EDS możliwe było potwierdzenie otrzymanej struktury zeolitu oraz weryfikacji składu chemicznego określonego metoda XRF. W przypadku zeolitu z popiołu lotnego otrzymano regularne formy charakterystyczne dla zeolitów typu X. Wykorzystanie dodatkowej funkcji mapowania składu pierwiastkowego pozwoliło na ocenę obecności i rozmieszczenie konkretnych pierwiastków w zeolicie. Głównym składnikiem zeolitu X były krzem i glin, natomiast obecność sodu, wapnia, potasu czy magnezu związana była z kationami, które kompensowały ujemne ładunki struktury. Analiza zeolitu X metodą XRF wykazała największy udział procentowy dla ditlenku krzemu i tlenku glinu. Stosunek SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w tym zeolicie wynosił 1,66 i mieścił się w zakresie typowym do zeolitu X. Określony skład chemiczny zeolitu X w % masowych przedstawia się następująco: MgO - 2,10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29,56, SiO<sub>2</sub>-49,20, Na<sub>2</sub>O -6,48, K<sub>2</sub>O - 2,24, CaO - 3,64, TiO<sub>2</sub> - 1,25 i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5,53. Przeprowadzono analizę teksturalną zeolitu X w celu określenia sorpcyjnych parametrów takich jak: powierzchnia właściwa, objętość porów oraz średnia średnica porów. Wykazano, że powierzchnia właściwa zeolitu X otrzymanego z popiołu lotnego wynosi 297,98 m<sup>2</sup>/g, co jest wartością typową dla tego typu zeolitu. Średnia średnica porów dp



wynosiła 2,78 nm, natomiast objętość 0,21 cm<sup>3</sup>/g. Według klasyfikacji IUPAC kształt pętli histerezy uzyskany dla zeolitu X wskazuje na typ IV związany z kondensacją kapilarną w mezoporach. Porównanie otrzymanego kształtu pętli histerezy z wzorcami wskazuje na typ E, natomiast w/g klasyfikacji IUPAC odpowiada typowi H2. Kształt porów porównywany jest do „kałamarza” oraz sferycznych porów z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami wewnętrznymi. Otrzymano zeolity NaX-1 z popiołu lotnego i czystego NaOH oraz NaX-2 uzyskany z popiołu lotnego i przesączu po syntezie NaX-1. Analiza otrzymanych zeolitów wykazała podobieństwa w strukturze krystalicznej oraz właściwościach fizykochemicznych. Z przeprowadzonych badań rentgenowskich wynika, że zarówno NaX-1 uzyskany z wykorzystaniem czystego NaOH jak i zeolit NaX-2 do którego otrzymania zastosowano przesącz mają zbliżony skład fazowy. Stwierdzono, że dominującą fazą w obu próbkach stanowi zeolit Na-X, który został oznaczony na podstawie charakterystycznych dla niego odległości międzypłaszczyznowych. Ponadto oprócz fazy zeolitowej w składzie mineralnym stwierdzono występowanie kwarcu oraz nieprzereagowanego szkliwa glinokrzemianowego (mullitu). Na podstawie porównań intensywności pików stwierdzono, że zawartość fazy zeolitu w próbce NaX-2 wynosi ok. 90,12% w stosunku do NaX-1.

W wyniku analizy otrzymanych dyfraktogramów próbek uzyskanych w syntezie hydrotermicznej z udziałem termolitycznie przetworzonego panelu PV zidentyfikowano dwie główne fazy krystaliczne: zeolit A i zeolit Na-P1 oraz w niewielkich ilościach zeolit Na-X i chabazyt. Uzyskane próbki wskazują na wyraźny podział na trzy grupy: fazę Na-P1, materiał z dominującą fazą zeolitu A z domieszkami zeolitu NaP1 oraz materiał z dominującą fazą zeolitu A z domieszkami zeolitów Na-P1 i Na-X. Wykazano, że w przypadku zeolitu A podobnie jak dla zeolitu typu Na-P1 stopień zmielenia surowca jak i czas syntezy nie były najważniejszymi czynnikami wpływającymi na kształtowanie się fazy zeolitu. Wykazano, że wzrost stężenia z 2,5 do 3,0 M NaOH pozwolił na uzyskanie wyższej intensywności pików charakterystycznych dla zeolitu A, nie wpływając na ogólny skład fazowy materiału. Stwierdzono, że kluczowym czynnikiem na przejście jednej fazy w drugą jest temperatura prowadzenia procesu. Niższa temperatura tj. 333K sprzyja powstawaniu zeolitu typu A, natomiast jej wzrost do 363K powoduje kształtowanie się zeolitu Na-P1. Określony skład chemiczny zeolitu A w % masowych jest następujący: MgO-8,11, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6,23, SiO<sub>2</sub>- 67,62,



$\text{Na}_2\text{O}$ -0,91 i  $\text{CaO}$  - 17,13. Przeprowadzono analizę teksturalną zeolitu A w celu określenia sorpcyjnych parametrów. Wykazano, że wartości parametrów tych wynosiły odpowiednio: powierzchnia właściwa  $17,10 \text{ m}^2/\text{g}$ , średnia średnica porów  $17,49 \text{ nm}$  oraz średnia objętość porów  $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Kształt pętli histerezy otrzymany dla zeolitu A jest zbliżony do kształtu, którym charakteryzował się zeolit typu X. Syntezę zeolitu A z wykorzystaniem przesączu przeprowadzono w analogiczny sposób jak dla zeolitu typu X. Syntezę prowadzono w temperaturze  $333 \text{ K}$ , stężeniu  $\text{NaOH}$  –  $3 \text{ mol}/\text{dm}^3$  oraz czasie  $72 \text{ h}$ . Na dyfraktogramach składu mineralnego porównano skład fazy dwóch próbek zeolitów A -1 oraz A -2. Próbką A -1 została otrzymana z wykorzystaniem czystego  $\text{NaOH}$ , natomiast w przypadku próbki A-2 środowisko alkaliczne zapewniono wykorzystując w tym celu przesącz poreakcyjny. Stwierdzono, że zarówno w próbkach A-1 jak i A-2 dominują intensywne piki charakterystyczne dla zeolitu typu A oraz domieszek zeolitu Na-P1. Porównując obie próbki widać wyraźną różnicę w intensywności pików fazy głównej tj. zeolitu A, która w przypadku próbek A-1 jest lepiej zdefiniowana. Ponadto w próbce A-2 wykazano obecność zeolitu X. Wykazano, że zastosowanie czystego  $\text{NaOH}$  sprzyja otrzymaniu czystej struktury zeolitu A, natomiast użycie przesączu prowadzi do powstania struktury o bardziej złożonym składzie z dominującym udziałem zeolitu A. Oszacowano przybliżoną ilość fazy zeolitu A na podstawie intensywności charakterystycznych pików w materiale A-2, która wynosi ok.  $86,3\%$ . Określono wpływ różnych parametrów na usuwanie jonów rtęci(II) z roztworów modelowych i ścieków IMOS z wykorzystaniem metody statycznej na zeolitach A i X. Analizę wpływu wartości pH na stopień usuwania jonów rtęci(II) z roztworów wodnych przeprowadzono dla pH od 4 do 6. Przy stężeniu początkowym jonów rtęci(II) wynoszącym odpowiednio dla zeolitów X –  $C_p=0,5539 \text{ mg}/\text{dm}^3$  oraz A  $C_p= 0,7483 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i czasie kontaktu równym  $15 \text{ min}$ . oraz masie adsorbenta wynoszącej  $0,7 \text{ g}$  przy objętości adsorbentu równej  $70 \text{ cm}^3$ . **W celu porównawczym korzystne byłoby stosowanie takiego samego stężenia rtęci(II) dla zeolitów X i A.** Dla tych zeolitów zaobserwowano podobne zależności stopnia usuwania jonów rtęci(II) od wartości pH. Najniższą efektywnością charakteryzował się proces przebiegający przy pH ok. 4, natomiast jego dalsze zwiększenie powodowało wzrost stopnia usuwania jonów rtęci(II) z roztworów wodnych osiągając maksimum dla pH ok. 5,5. Na podstawie przeprowadzonych badań, analizy specjacyjnej rtęci(II) w funkcji pH oraz danych



literaturowych można wnioskować, że mechanizm usuwania jonów rtęci(II) z wody w badanym przypadku obejmuje sorpcję i wytrącanie, które są ściśle powiązane z wartościami pH. Stwierdzono, że w przypadku zeolitu X proces wytrącania rozpoczyna się przy pH wynoszącym 4,3 natomiast dla zeolitu A to wartość pH równa 4,1. Oznacza to, że w stosowanym układzie usuwana jest rtęć(II) występująca w postaci jonów  $\text{Hg}^{2+}$  jak i  $\text{Hg}(\text{OH})^+$  wspomagana wytrącaniem  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Do badania kinetyki adsorpcji jonów rtęci(II) na zeolitach X i A wykorzystano modele pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz model dyfuzji wewnątrzcząstkowej. Na podstawie przeprowadzonych analiz i uzyskanych wyników dla w/w modeli można wnioskować, że najlepiej dopasowanym modelem jest model pseudo-drugorzędowy. Wykazano, że zarówno w przypadku pseudo-pierwszorzędowego jak i pseudo-drugorzędowego równania otrzymano zbliżone wartości  $q_t$  zarówno dla zeolitu X jak i A co wskazuje na zbliżoną pojemność sorpcyjną dla jonów rtęci(II) obu materiałów. Kolejnym analizowanym parametrem wpływającym na efektywność usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych był stosunek masy zeolitu do objętości adsorbentu. Stwierdzono, że wymagane dopuszczalne stężenie jonów rtęci  $< 0,03 \text{ mg Hg(II)/dm}^3$  ścieku (Dz.U. 2019 poz. 1311) zostało osiągnięte już przy masie adsorbentu wynoszącej 0,5g (dla objętości adsorbentu równej  $70\text{cm}^3$ ) do dalszych badań zastosowano masę adsorbentu równą 1,2g, gdyż przy tym stosunku fazy stałej do ciekłej otrzymano najlepsze rezultaty. Wpływ początkowego stężenia jonów rtęci(II) na efektywność adsorpcji na zeolitach oceniono na podstawie otrzymanych izoterm adsorpcji. Dlatego wykonano szereg eksperymentów tj. adsorpcji o różnych stężeniach rtęci(II) (zakresie od 0,1739 do 0,6926  $\text{mg/dm}^3$ ) i porównano uzyskane dane z modelami izoterm dwu- (Langmuira, Freundlicha (równanie) i Dubinina- Raduszkiewicza) i trójparametrowymi (Sipsa, Totha, Redlicha-Petersona). Metodą dopasowania określono wartości parametrów wszystkich równań. W przypadku wielu układów uzyskano dobrą jakość dopasowania dla różnych izoterm adsorpcji. Wyniku takiego można się spodziewać szczególnie dla izotermy Langmuira w przypadku układów, w których dominuje wymiana jonowa, co świadczy o formalnej zgodności mechanizmów adsorpcji dla rzeczywistego układu adsorpcyjnego i leżących u podstaw modelu Langmuira, w którym zakłada się mechanizm tworzenia monowarstwy adsorpcyjnej.



Wykazano wyższy stopień dopasowania izoterm trójparametrowych do danych eksperymentalnych zarówno w przypadku zeolitu X jak i A sugeruje, że lepiej odzwierciedlają one mechanizm adsorpcji jonów rtęci na w/w zeolitach w porównaniu do modeli dwuparametrowych. Stwierdzono, że analiza dopasowania modeli izoterm trójparametrowych dla zeolitu typu X wykazała, że modelem najlepiej opisującym mechanizm sorpcji jonów rtęci(II) jest model Sipsa. Część eksperymentalną rozprawy kończy podrozdział dotyczący usuwania jonów rtęci z roztworów modelowych i ścieków z instalacji MOS na zeolitach X i A z wykorzystaniem metody dynamicznej. W celu oceny dynamiki procesu adsorpcji, porównania układów adsorpcyjnych oraz oceny skuteczności działania uzyskanych w rozprawie zeolitów pod kątem usuwania jonów rtęci(II) z roztworów wodnych, otrzymane dane skorelowano z modelami Boharta-Adamsa, Yoona-Nelsona i Wolbromskiej, odnosząc się do wartości współczynnika determinacji  $R^2$  jako czynnika wyjściowego. Jak wynika z danych literaturowych model Wolbromskiej charakteryzuje się dobrą korelacją z danymi eksperymentalnymi mieszczącymi się w zakresie niskich stężeń. Maksymalna wartość  $C/C_0$  zarówno dla zeolitu X jak i zeolitu A nie przekroczyła 0,03. Zeolity te znacząco różnią się stopniem dopasowania modelu do danych eksperymentalnych tj. współczynnikiem determinacji  $R_2$ , który jest wyższy dla zeolitu X (0,9767) niż dla zeolitu A (0,6536). Analizując wartości współczynników wnikania masy  $\beta_a$  można wykazać, że w przypadku zeolitu X szybkość przenikania masy z fazy ciekłej do powierzchni adsorbenta jest większa niż dla zeolitu A. Informacja ta jest cenna z punktu widzenia ewentualnego skalowania procesu z fazy laboratoryjnej do przemysłowej. Kolejne modele odnoszące się do niskich wartości ilorazu stężeń  $C/C_0$  dobrze opisują szczególnie początek krzywej przebiecia to modele zaproponowane przez Boharta-Adamsa oraz Yoona-Nelsona. Stwierdzono, że stopień dopasowania w/w modelu zarówno dla zeolitu X jak i A są bardzo zbliżone względem siebie. Wynika to z faktu iż oba modele pod względem matematycznym są do siebie podobne w konsekwencji dając podobną jakość dopasowania. Niezależnie od zastosowanego modelu, stwierdzono wyraźną różnicę w wynikach adsorpcji jonów rtęci(II) uzyskanych w przypadku zeolitu X w porównaniu do zeolitu A. Analizując wyniki krzywych przebiecia dla zeolitu A wyraźnie widać, że są one mniej regularne, wartość współczynnika determinacji wynosi ok.



0,65 dla wszystkich modeli, natomiast wyniki otrzymane dla zeolitu X wskazują na  $R^2$  ok. 0,97 (przeprowadzając eksperyment w analogicznych warunkach). Brak dopasowania modeli jest konsekwencją skoków stężeń jonów rtęci(II) w eluacie, co może być skutkiem nierównomiernego przepływu cieczy przez złożę adsorbenta. Zauważono, że przepływ adsorbentu przez złożę zeolitu jest nierównomierny z wyraźną tendencją do przepływu cieczy wzdłuż ścian kolumn z ominięciem centralnej strefy złoża. Jak wynika z danych literaturowych niejednorodny przepływ cieczy przez złożę zeolitu prowadzi do zjawiska tunelowania oraz zatrzymywania cieczy. Okazało się, że ma to związek z nieregularnym kształtem cząstek oraz ich wielkością. Część eksperymentalną kończą informacje dotyczące adsorpcji jonów rtęci(II) ze ścieków na zeolitach. Do opisu procesu adsorpcji zastosowano model Wolbromskiej. Wartości  $C/C_0$  wynosiły odpowiednio 0,06 dla zeolitu A oraz 0,03 dla zeolitu X. Analiza współczynnika wnikania masy  $\beta_a$  wskazuje na korzystniejsze parametry sorpcji i szybszy proces wnikania jonów rtęci(II) z fazy ciekłej do powierzchni zeolitu X, w porównaniu do zeolitu A. Wykazano, że przeprowadzone badania potwierdzają skuteczność w/w zeolitów do usuwania jonów rtęci(II) ze ścieków. Stwierdzono, że wyższą zdolnością adsorpcyjną w badanym układzie charakteryzował się zeolit typu X osiągając ją na poziomie  $45,98 \text{ mg/dm}^3$ , w porównaniu do zeolitu typu A, którego zdolność adsorpcyjna wynosiła  $19,54 \text{ mg/dm}^3$ . Uzyskane rezultaty badań wskazują na możliwości wykorzystania w/w zeolitów do skutecznego usuwania jonów rtęci ze ścieków z sektora energetycznego, w tym pochodzących z instalacji MOS.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że podczas dyskusji rezultatów badań własnych Doktorantka konfrontuje je z dostępnymi danymi literaturowymi, co sprawia, że ich interpretacja jest przekonująca i dogłębna.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na szereg usterek, niektóre z nich przykładowo przytaczam.

I tak:

Str. 11 i inne  $\text{Me}_{x/n}$ - powinno być  $\text{M}_{x/n}$

Str. 26 metaloidy – powinno być półmetale

Str. 34 i inne Cr(II) i As(IV) – powinno być Cr(III) i As(V)



Str. 77 i inne effluent – powinno być eluat lub wyciek

Str. 80 czy rzeczywiście popiół lotny zawiera 0,11%  $\text{Ag}_2\text{O}$  ?

Str. 84 tlenek krzemu(II) – powinno być tlenek krzemu(IV) lub ditlenek krzemu.

**W recenzowanej rozprawie Doktorantka oparła się na bardzo dużym materiale eksperymentalnym (który mógłby być przedmiotem dwóch prac doktorskich), a otrzymane wyniki przeanalizowała systematycznie i wnikliwie z dużą znajomością przedmiotu wyciągając istotne wnioski dotyczące zarówno syntezy zeolitów jak i wykorzystania ich w technologiach usuwania jonów rtęci(II) ze ścieków IMOS. Pracę mgr inż. Doroty Czarna Juskiewicz należy ocenić pod kątem zawartych w niej wyników jako źródło dobrze opracowanych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się do opracowania nowych technologii otrzymywania zeolitów jak i wykorzystania ich do usuwania jonów rtęci(II) z ścieków. Doktorantka w pełni opanowała szereg technik instrumentalnych oraz nowoczesnych narzędzi obliczeniowych, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała nowe wyniki.**

Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 221 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. (dotyczące m.in. Dziedziny nauk inżynierijsko-technicznych, Dyscypliny naukowej: Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka). Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 poz. 1571 z późniejszymi zmianami).

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska IGSMiE o dopuszczenie Pani mgr inż. Doroty Czarna-Juskiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości opracowanej technologii otrzymania zeolitów i ich zastosowania do usuwania jonów rtęci(II) z ścieków IMOS popartej trzema artykułami w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o sumarycznym  $\text{IF}=21,623$  oraz udziale w charakterze głównego wykonawcy w realizacji 3 projektów wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 4.09.2025

  
Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

