

Dr hab. inż. Marian Banaś

prof. nadzw. AGH

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki

Katedra Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska

Kraków, dn. 30 lipca 2019

Administracja
Wydziału Inżynierii Środowiska

Wpłynęło dn. 20 SIE. 2019

Nr. szt.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Justyny Kwaśny

p.t. „Zastosowanie wybranych modyfikowanych adsorbentów mineralnych do

usuwania siarkowodoru z fazy gazowej”

promotorstwa dra hab. Wojciecha Balcerzaka

Podstawa opracowania

Recenzja została opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej – Pana dra hab. inż. Stanisława Rybickiego, prof. PK, zawarte w piśmie z dn. 13.06.2019.

Charakterystyka ogólna rozprawy

Recenzowany tekst ma formę rozprawy A4, składającej się ze 188 stron. Tekst zawarty w 11 ponumerowanych rozdziałach można podzielić na 3 grupy. Pierwsza to rozdziały formalne – „Wstęp”, „Cel i zakres pracy”, „Streszczenie” i „Abstract”. Druga część to podzielona na 3 podrozdziały „Część literaturowa”, a trzecia to składający się z 5 podrozdziałów obszerny rozdział „Część doświadczalna” oraz rozdziały „Podsumowanie” i „Wnioski”. Całość zamyka wykaz wykorzystanej literatury i spisy tabel i rysunków. Do tej ostatniej części należy dodać, zamieszczony zaraz po spisie treści wykaz akronimów i oznaczeń. Warto zwrócić uwagę, że licząca 236 pozycji literatura, zawiera 7 tekstów współautorstwa Doktorantki. Cytowane prace to głównie najnowsza literatura przedmiotowa z ostatnich pięciu lat, w większości wydana w języku angielskim.

Dobór tematyki rozprawy

Wskutek wyczerpywania się zasobów paliw kopalnych współczesna cywilizacja coraz odważniej sięga po alternatywne źródła energii. Nie jest to tylko problem strategii i ekonomii, ale coraz częściej zwraca się uwagę na szeroko pojętą ochronę środowiska – pozyskiwanie paliw kopalnych nie tylko powoduje zmiany krajobrazu, stosunków wodnych, ale ich spalanie prowadzi do wzrostu stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze, co najprawdopodobniej powoduje zwiększanie się efektu cieplarnianego, a przez to do niepokojących zmian klimatu Ziemi. Sięgnięcie po odnawialne zasoby energii wymusza na nas również prawodawstwo międzynarodowe – Polska zobowiązała się do końca 2020 roku m.in. do pozyskiwania 20% swojej energii ze źródeł odnawialnych.

Jednym z bardziej atrakcyjnych źródeł energii odnawialnej jest wykorzystanie biogazu. Jest to o tyle atrakcyjny sposób pozyskiwania energii, że jest związany z innymi ważnymi procesami komunalnymi – biologicznym oczyszczaniem ścieków, czy też zagospodarowaniem odpadów komunalnych i rolniczych. Ponadto zgodnie z obecnym prawodawstwem, komunalnych osadów ściekowych nie można składować w nieprzetworzonej formie. Pozyskiwanie energii z biogazu w Polsce i Europie znacząco wzrasta w ostatnich latach. Podobnie jest z produkcją biogazu pochodzenia rolniczego. Niestety gazowe paliwa odnawialne w postaci surowej są mocno zanieczyszczone różnymi związkami chemicznymi, z których jednym z bardziej kłopotliwych jest siarkowodór, ze względu na swoją korozyjność nie tylko przy transporcie i spalaniu oraz fakt, że spala się do równie szkodliwych tlenków siarki, powodujących powstawanie kwaśnych deszczów, uszkodzanie roślinności oraz powstawanie smogu siarkowego.

Gazowe paliwa, nie tylko biogaz, muszą być po ich wyprodukowaniu odsiarczane – siarkowodór i jego prekursory można z formy gazowej usunąć na drodze różnych procesów technologicznych. Te chemiczne (np. strącanie), nierzadko wymagają stosowania dodatkowych odczynników i zagospodarowania produktów, te fizyczne bywają energochłonne (np. wymrażanie). Adsorpcja jest chętnie wykorzystywana do separacji faz i usuwania różnych zanieczyszczeń z fazy gazowej. Również do usuwania siarkowodoru. Powszechnie wykorzystywany do tego celu węgiel aktywny ma jednak tą wadę, że jest względnie kosztowny. Nie bez znaczenia jest również względnie skomplikowany proces regeneracji przepracowanych sorbentów węglowych. Stąd ważnym problemem jest poszukiwanie nowych sorbentów, które mogłyby pozwolić na przeprowadzenie procesu odsiarczania gazowych paliw z wysoką sprawnością, nie wymagały skomplikowanego procesu regeneracji, a co nie jest bez znaczenia, były tanie. Takimi właśnie sorbentami, mogą być różne materiały na bazie minerałów takich jak różnego rodzaju zeolity, skały pochodzenia tufowego np. bentonit.

Właśnie badaniom możliwości spreparowania sorbentów na bazie jednego z zeolitów - klinoptylolitu oraz bentonitu, impregnowanych dwutlenkiem cyrkonu, do wysokosprawnego procesu adsorpcyjnego usuwania siarkowodoru jest poświęcona recenzowana przeze mnie praca doktorska p. mgr inż. Justyny Kwaśny. Wobec wykazanych faktów podjętą w rozprawie tematykę naukową uważam za bardzo ważną, aktualną, mającą bardzo duże znaczenie zarówno naukowe jak i praktyczne, wymagającą szerokiego rozpoznania zarówno poprzez rozważania teoretyczne, badania laboratoryjne oraz wdrożenia w gospodarce komunalnej, rolnictwie oraz innych sektorach gospodarki, gdzie produkowane są paliwa gazowe.

Cele, teza i zakres pracy

Celem pracy, jak pisze Doktorantka, było „otrzymanie modyfikowanych adsorbentów mineralnych pochodzenia naturalnego – modyfikowanego klinoptylolitu i modyfikowanego bentonitu”. Doktorantka postawiła hipotezę w brzmieniu: „modyfikowany oraz modyfikowany i impregnowany nanometrycznym tlenkiem cyrkonu (IV) klinoptylolit oraz bentonit stanowią efektywne adsorbenty siarkowodoru i mogą być stosowane w procesie odsiarczania biogazu jako zamiennik węgla aktywnego”.

Zrealizowaniu tak postawionego celu i udowodnieniu hipotezy miała posłużyć realizacja prac składających się z: opracowania sposobu aktywacji i impregnacji klinoptylolitu, wyznaczenia właściwości powierzchniowych badanych sorbentów, wykonania badań adsorpcji siarkowodoru z gazu obojętnego i z rzeczywistego biogazu oraz szczegółowa analiza i interpretacja wyników wraz z wnioskami płynącymi z całości prac.

Szczegółowa treść i zakres rozprawy

Doktorantka wykonała obszerną kwerendę literaturową w zakresie procesu powstawania biogazu, skupiając się na fizykochemicznych i biologicznych uwarunkowaniach jego generacji. Scharakteryzowała skład chemiczny biogazu z fermentacji osadów ściekowych. Szeroko przeanalizowała metody usuwania siarkowodoru z fazy gazowej, w szczególności zwracając uwagę na metody sorpcyjne w odsiarczaniu biogazu. Przeanalizowała mechanizm adsorpcji i scharakteryzowała podstawowe sorbenty używane w procesie adsorpcji siarkowodoru. Opisała właściwości zeolitów i glinokrzemianów dotowanych różnymi modyfikatorami powierzchni, z których szczególną uwagę zwróciła na tlenek cyrkonu (IV) jako amfoteryczny związek mogący ułatwiać adsorpcję gazów o różnych właściwościach chemicznych, w tym siarkowodoru.

Zaproponowała wykorzystanie do syntezy sorbentów użycie klinoptylolitu i bentonitu (oraz porównawczo węgla aktywnego). Dla tak wybranych sorbentów wykonała szczegółową charakterystykę fizykochemiczną obejmującą identyfikację mineralogiczną, mikrostrukturalną oraz powierzchniową. Wykonała modyfikację ich właściwości poprzez kwaśną aktywację kwasem solnym, powodującą oczyszczenie osnowy oraz dealuminację sieci krystalicznej minerałów, co w znacznym stopniu poprawiło strukturę obu sorbentów zwiększając ich powierzchnię właściwą prawie do powierzchni jaką wykazują węgle aktywne, co potwierdziły ponowne badania charakterystyki powierzchni i struktury porów tych sorbentów. Z użyciem specjalnie opracowanej metodyki (stosując emulsję typu woda-w-oleju zawierającą prekursor tlenku cyrkonu) naniosła na powierzchnię sorbentów nanometryczny tlenek cyrkonu (IV), wykonując kalcynację (termiczne odwodnienie naniesionego żelu cyrkonowego) w pięciu (plus jedna) temperaturach, oraz w wariantach z pojedynczą i podwójną impregnacją tlenkiem cyrkonu (IV) i kalcynacją. Po wyznaczeniu charakterystyki powierzchni i struktury porów tak otrzymanych sorbentów wykonała badania procesu adsorpcyjnego usuwania siarkowodoru z gazu obojętnego. Dla każdego z sorbentów wykonała badania SEM-EDS oraz BET po procesie sorpcji. Na podstawie uzyskanej efektywności procesu sorpcji siarkowodoru ze strumienia gazu obojętnego, oraz badań powierzchni właściwej i struktury mikro- i mezoporów wybrała sorbent o najkorzystniejszych właściwościach powierzchni i struktury – klinoptylolit modyfikowany oraz impregnowany tlenkiem cyrkonu (IV) i kalcynowany jednokrotnie w temperaturze 100°C. Z użyciem tego sorbentu wykonała adsorpcyjne odsiarczanie biogazu w dwu wariantach – z „małą” oraz „dużą” dawką siarkowodoru. Uzyskała znakomite wyniki odsiarczania – dla „małej” dawki to 100% efektywność przez cały czas trwania eksperymentu, a dla dawki „dużej” to szybki wzrost efektywności od 83% w 3 dniu, do 100% w dniu 6, aż do „przebicia” złoża w dniu 10.

Wykonane badania, z użyciem bardzo szerokiej gamy narzędzi analitycznych oraz technik statystycznych, zostały bardzo szczegółowo opisane. W pracy zawarto szczegółowy opis użytych materiałów, odczynników, stosowanej metodyki badań, wyników każdego z etapów badań oraz szczegółową, wyczerpującą dyskusję wyników. W osobnym rozdziale szczegółowo podsumowano wyniki i sformułowano wnioski końcowe.

Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że jest możliwe uzyskanie sorbentów z modyfikowanego oraz modyfikowanego i impregnowanego nanometrycznym ZrO_2 klinoptylolitu i bentonitu, które pozwolą na przeprowadzenie wysokosprawnej adsorpcji siarkowodoru, co stanowiło potwierdzenie założonej hipotezy w tymże brzmieniu.

Walory pracy i osiągnięcia Autorki

Z ważniejszych osiągnięć Autorki warto wskazać:

- Podjęcie ambitnego i ważnego użytkowo oraz naukowo problemu opracowania i zsyntezowania sorbentów przeznaczonych do adsorpcji siarkowodoru z fazy gazowej, w szczególności do odsiarczania biopaliw. Sorbenty te miały w założeniu stanowić alternatywę dla sorbentów na bazie węgla aktywnego. Opracowane sorbenty miały być oparte na bazie materiałów mineralnych względnie powszechnie występujących w przyrodzie, czyli ich pozyskanie miało być względnie tanie, a ponadto nie powinno powodować zubażania środowiska (poprzez eksploatację materiału do produkcji węgla aktywnych).
- Opracowanie (i skuteczne wykorzystanie) autorskiej techniki nanoszenia nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV) na powierzchnie sorbentów z wykorzystaniem mikroemulsji wodno-olejowej. Jak wykazały badania struktury sorbentu, pozwala to na uzyskanie równomiernego rozłożenia ZrO_2 na powierzchni sorbentów w postaci kulistych lub wrzecionowatych mikrostruktur. Na podkreślenie zasługuje fakt, że opracowana technika stanowi treść zgłoszenia patentowego.
- Uzyskanie szczegółowej wiedzy na temat przebiegu kalcynacji nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV) naniesionego z emulsji w/o na klinoptylolit oraz bentonit. Uzyskano szczegółową informację o wpływie temperatury kalcynacji tychże materiałów (500, 600, 700, 800, 900 i 100°C) na ich parametry charakterystyki powierzchniowej oraz struktury mikro-, mezo- i makroporów.
- Wykazanie, że w przypadku sorbentu zeolitowego impregnowanego tlenkiem cyrkonu (IV) mechanizm adsorpcji jest czysto fizyczny, a nie chemiczny. Wprawdzie oznacza to, że wbudowany w strukturę sorbentów tlenek cyrkonu (IV) nie wykazuje swojego potencjalnego działania katalitycznego (utlenianie siarkowodoru), jednakże warto zwrócić uwagę na inny, bardzo pozytywny aspekt tego faktu. Może to znacząco uprościć proces regeneracji wypracowanego sorbentu nie wymagając kłopotliwych ciekłych odczynników regeneracyjnych, ani też pary wodnej (o wysokiej temperaturze),
- Poszerzenie wiedzy w zakresie właściwości fizykochemicznych sorbentów na bazie modyfikowanych i impregnowanych tlenkiem cyrkonu (IV) klinoptylolitu oraz bentonitu. Uzyskane informacje mogą pozwolić nie tylko autorce na dalszy rozwój w zakresie doskonalenia budowy sorbentów ale i społeczności naukowej podejmującej tą tematykę.

Pragnę tutaj podkreślić wysoką rzetelność naukową Doktorantki, która objawia się faktem, że nie pominęła ona wyników badań, które niekoniecznie w pełni są zgodne z pierwotnymi założeniami pracy – głównie chodzi o rolę, jaką pełni nanometryczny tlenek cyrkonu (IV) w strukturze sorbentów oraz warunki jego kalcynacji.

Uwagi krytyczne

Praca jest przygotowana prawidłowo, cel i teza pracy są jasne, tok prac zmierzających do ich udowodnienia są czytelne i merytorycznie prawidłowe. Również strona redakcyjna nie nasuwa uwag – w blisko 190-stronicowym tekście znalazłem jedynie kilka drobnych literówek. Niemniej podczas lektury testu rozprawy nasunęło mi się kilka spostrzeżeń i uwag, które chciałbym poniżej skrótowo wymienić i omówić.

- Numeracja tabel i rysunków z pełną specyfikacją numeru podrozdziału (np. tab. IV.4.1.2 lub rys. IV.4.2.2.1) utrudnia śledzenie odwołań, lepiej byłoby użyć powszechnie stosowanego jednolitego numerowania rysunków i tabel w rozdziałach pierwszego poziomu np. rys. IV.15, tab. IV.3
- Na s. 27 w. 15d. prędkość przepływu gazu została wyrażona w cm^3/min – jest to poprawne, ale lepiej jest tą wielkość nazwać „natężeniem przepływu”. Podobnie jest z określeniem „wydajność procesu”, które w kilku miejscach w pracy jest stosowane i wyrażone w procentach. Owszem, w chemii często stosuje się to określenie (w %), ale w inżynierii procesowej częściej nazywa się je „efektywność” lub „skuteczność”, dla odróżnienia od wydajności wyrażanej w jednostkach masy lub ilości na jednostkę czasu. Problem jest szczególnie widoczny na wykresie III.2.3.2.1 na s. 39, gdzie osie wykresów opisano jako „wydajność, %”, zaś w podpisie rysunku umieszczono „skuteczność (odsiarczania)”.
- Ujednolicenia wymaga również stosowana nomenklatura chemiczna i procesowa. Przykładowo na s. 10 w. 5d. użyto określenia „tlenek węgla (IV)”, a na s. 18 w 5g. jest „diltlenek węgla”. Podobnie na s. 26 w. 15d jest „gazyfikacja”, a na s. 27 w. 12g. „zgazowanie”.
- Doktorantka pisze na s. 16 w. 7g., że „osady ściekowe powstają na drodze mechanicznego, chemicznego i biologicznego oczyszczania ścieków”. W procesach mechanicznego oczyszczania ścieków oddziela się głównie piasek oraz duże obiekty (np. patyczki higieniczne) - czy można je zaliczyć do osadów ściekowych, przetwarzanych fermentacyjnie?
- Na s. 17 w. 9d., Doktorantka pisze, że „wśród mokrych metod odsiarczania wyróżnia się adsorpcję fizyczną polegającą na rozpuszczaniu siarkowodoru w wodzie (...) oraz adsorpcję chemiczną w roztworach sody kaustycznej, alkaloaminach i chlorku żelaza (III)”.

Wprawdzie można sobie wyobrazić sorpcję gazu na powierzchni cieczy, ale tu z pewnością chodzi o sorpcję w objętości cieczy, czyli absorpcję.

- Czy we wzorze (1) na s. 18 zamiast $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ nie powinno być $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
- Na stronie 132 w. 8g. napisano, że ZrO_2 „jest to związek o charakterze amorficznym więc może być stosowany zarówno w zakresie niskiego, jak i wysokiego pH”. Czy nie chodziło tutaj o właściwości amfoteryczne?
- W rozdz. IV.3.1 na s. 64 dobrze opisano uziarnienie klinoptylolitu kruszonego w dwóch frakcjach charakteryzując rozmiary frakcji oraz ich udział masowy, czy określano uziarnienie klinoptylolitu mielonego?
- Przy opisie przygotowania krzywej wzorcowej do oznaczania kolorymetrycznego siarkowodoru wg PN-Z-04015-13 (s. 70 w. 3g.) napisano, że roztwory przygotowano w 5 kolbach miarowych, a 4 zdania dalej wyszczególniono 7 kolejnych objętości roztworu roboczego siarkowodoru. Z kolei na krzywej wzorcowej z rys IV.4.5.1 s. 117 jest 10 różnych punktów pomiarowych, a na IV.4.5.2 jest ich 9 – ile było zatem roztworów wzorcowych?
- W tabeli IV.4.1.2 zamieszczono przeliczenie 55 pików z dyfraktometru XRD identyfikując każdy z nich z montmorylonitem, a 7 z nich z kwarcem. Jak wyznaczono rozmiary krystalitów montmorylonitu i kwarcu kolejno na 26,49 nm i 22,83 nm?
- Dlaczego do aproksymacji krzywych wzorcowych z wykresów IV.4.5.1 i IV.4.5.2 użyto wielomianów (dlaczego akurat stopnia 5?), a później podzielono krzywą na dwa zakresy liniowe? Użycie krzywej np. logarytmicznej, pozwoliłoby na uniknięcie problemów z aproksymacją w dwóch zakresach (i niejednoznacznościach przy granicy tych zakresów).
- Wartości absorbancji z tabel IV.4.6.1 i IV.4.6.2 (s. 123) były na poziomie $0,003 \div 0,0072$, zaś absorbancje z wykorzystywanej części krzywej wzorcowej to: 0; 1; 1,3; 2,3. Wydaje się, że należałoby dla tych pomiarów zagęścić krzywą wzorcową absorbancji w zakresie $0 \div 1$, dla uzyskania większej dokładności dla wskazanych niskich wartości absorbancji.
- Brak pików od siarki w analizach EDS (wykresy IV.4.7.1–IV.4.7.9) niekoniecznie świadczą o jej nieobecności – analiza EDS jest analizą punktową (a nie powierzchniową) i potencjalnie zaadsorbowana siarka mogła nie być dostępna dla sondowania EDS. *A propos*, na części fotografii z analiz SEM-EDS nie zaznaczono sondowanego obszaru.

Powyższe wskazane punkty w dużej części mają charakter dyskusyjny, a uwagi krytyczne nie umniejszają mojej dobrej merytorycznej oceny recenzowanej rozprawy. Wskazanie tych uwag ma za zadanie pomóc w doskonaleniu warsztatu badawczego i może być ewentualnie przydatne w dalszej pracy naukowej Doktorantki.

Ocena pracy i wnioski końcowe

Doktorantka w niniejszej pracy postawiła przed sobą bardzo ambitny cel opracowania, wykonania i zbadania dwu nowych rodzajów sorbentów do adsorpcyjnego odsiarczania biogazu. Jest on ważny nie tylko z punktu widzenia naukowego – poznawczego, lecz również z punktu widzenia praktycznego, gdyż dostępność nowoczesnych, wysokosprawnych i względnie tanich sorbentów do odsiarczania paliw gazowych jest warunkiem rozwoju technologii pozyskiwania biogazu. Postawiony cel Doktorantka w pełni zrealizowała, posługując się bardzo szerokim spektrum technik laboratoryjnych i badań analitycznych. Dowiodła założonej tezy o możliwości wykorzystania mineralnych sorbentów na bazie klinoptylolitu oraz bentonitu jako alternatywnych dla węgla aktywnego sorbentów siarkowodoru.

Doktorantka projektując wskazane sorbenty, wykonując szeroki zakres badań w ramach pracy wykazała się dobrą znajomością problematyki preparatyki chemicznej, technologii chemicznej, chemii fizycznej oraz analityki. Mogę z przekonaniem stwierdzić, że jest wnikliwym badaczem, nie obawiającym się stawiać przed sobą ambitnych problemów naukowych i technicznych oraz skutecznie je rozwiązywać – dowiodła tym swojej dojrzałości naukowej.

Warto tutaj podkreślić dużą aktywność naukową, publikacyjną oraz wdrożeniową Doktorantki. Jest współautorką 6 prac z listy JCR (wg Scopus h-indeks to 2, a liczba cytowań – 18), 27 publikacji w recenzowanych czasopismach i mat. konferencyjnych, uczestniczyła w 21 krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych. Brała udział w wykonywaniu projektów NCBiR oraz kierowała dwoma projektami naukowymi Politechniki Krakowskiej. Warto również wspomnieć o zgłoszeniu patentowym opracowanej metody wytwarzania emulsji w/o zawierającej prekursor nanometrycznego tlenku cyrkonu.

Biorąc pod uwagę powyżej przedstawione fakty, pragnę stwierdzić, że pracę pani mgr inż. Justyny Kwaśny oceniam bardzo pozytywnie. Uważam, że spełnia ona wymagania ustawy z dn. 14 marca 2003 „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” wraz z późn. zm. i stawiam wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Ponadto, z uwagi na fakt, że Doktorantka realizując pracę doktorską wykazała się bardzo szeroką wiedzą oraz umiejętnościami z zakresu preparatyki, analityki i inżynierii chemicznej i procesowej, a ponadto praca posiada istotne walory poznawcze i użyteczne, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Dariusz Banak