Rzeszów, 30.07.2019 r.

**Prof. dr hab. inż. Janusz R. Rak**
**Politechnika Rzeszowska**

Administracja
Wydziału Inżynierii Środowiska
Wpłynęło dn. 30 LIP. 2019
Nr. 1450 szt.

# Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Kwaśny „Zastosowanie wybranych modyfikowanych adsorbentów mineralnych do usuwania siarkowodoru z fazy gazowej"

## 1. Podstawa opracowania

Formalną podstawą przygotowania recenzji jest pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej dr hab. inż. Stanisława M. Rybickiego, prof. PK z dnia 13.06.2019 roku powołujące moją osobę na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Kwaśny. Merytoryczną podstawą opracowania jest rozprawa doktorska w formie oprawionego manuskryptu składającego się z 188 stron tekstu podstawowego.

## 2. Charakterystyka rozprawy

### 2.1. Problem naukowy rozprawy

Problematyka pracy dotyczy otrzymania adsorbentów na bazie glinokrzemianów pochodzenia naturalnego i zastosowaniu ich do odsiarczania gazów, a dokładnie do usunięcia siarkowodoru z fazy gazowej. Porównywano dwie grupy adsorbentów, otrzymywanych według jednakowego sposobu, dokonano charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych, w tym powierzchniowych i określono ich efektywność w usuwaniu siarkowodoru z gazu obojętnego i biogazu z osadów ściekowych. Porównawczo zbadano skuteczność węgla aktywnego w odsiarczaniu gazu obojętnego.

W ramach pracy zbadano i rozwiązano problemy badawcze dotyczące:

- zmiany struktury chemicznej adsorbentów i ich właściwości powierzchniowych w wyniku ich modyfikacji,
- formulacji mikroemulsji zawierającej prekursory nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV),
- impregnacji adsorbentów i zmiany ich właściwości powierzchniowych,

- usuwania siarkowodoru z fazy gazowej techniką adsorpcyjną.

## 2.2. Uzasadnienie podjęcia tematu

Wzrost liczby wytwarzanych ścieków, a także zastosowanie efektywniejszych metod oczyszczania ścieków, powoduje zwiększenie ilości wytwarzanych osadów ściekowych. Zachodzi konieczność ich przeróbki i zagospodarowania, wynikająca z przepisów prawnych związanych z członkostwem Polski w Unii Europejskiej (np. Dyrektywa 91/271/EWG – oczyszczanie ścieków komunalnych, Dyrektywa Rady 86/278/EWG w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie). Jedną z metod przeróbki osadów ściekowych jest ich beztlenowe przetwarzanie. Produktem fermentacji metanowej jest biogaz. Jego otrzymywanie jest szczególnie istotne, gdyż oprócz korzyści energetycznych, wiąże się z unieszkodliwieniem potencjalnie chorobotwórczych i odorogennych osadów, a także z uzyskaniem nawozów o wysokiej zawartości substancji nawozowych. Wartość opałowa biogazu pozyskanego z osadów ściekowych wynosi od 21 do 23 $MJ/m^3$. Produkcja biogazu z osadów ściekowych utrzymuje tendencję wzrostową i w 2017 roku wynosiła 4816 TJ, podczas gdy w 2013 roku była na poziomie 3571 TJ.

Biogaz z osadów ściekowych stanowi mieszaninę gazów, której głównym i najbardziej potrzebnym składnikiem jest metan (do 60% obj.). Biogaz zawiera również dwutlenek węgla, siarkowodór, parę wodną, a także siloksany. Termiczne użytkowanie biogazu musi być poprzedzone usunięciem zanieczyszczeń gazowych, które obniżają jego potencjał energetyczny, a dodatkowo charakteryzują się właściwościami korozyjnymi. W pierwszym etapie oczyszczania biogazu surowego prowadzi się jego odsiarczane, którego celem jest usunięcie siarkowodoru i innych lotnych związków siarki. Realizuje się je kilkoma metodami, wśród których wyróżnia się metody mokre, zastosowanie złóż rudy darniowej, utlenianie biologiczne oraz techniki adsorpcyjne.

Biogaz z osadów ściekowych zawiera do ok 4000 $mg/m^3$ siarkowodoru. Dla porównania, biogaz rolniczy może zawierać nawet 10000 $mg/m^3$ siarkowodoru. Niższe zasiarczenie biogazu z osadów ściekowych sprawia, że z powodzeniem do jego odsiarczania mogą być stosowane techniki adsorpcyjne. Adsorbentem węglowym charakteryzującym się największym zastosowaniem jest węgiel aktywny. Posiada on liczne grupy lub kompleksy powierzchniowe, takie jak węgiel-tlen, węgiel-wodór, węgiel-azot, węgiel-siarka i węgiel-halogen, z których najważniejsze są grupy węgiel-tlen. Grupy te wpływają na zwilżalność, kwasowość i polarność powierzchni, a także decydują o reaktywności chemicznej adsorbentu i jego właściwościach

katalitycznych i elektrycznych. Związany na powierzchni tlen, sprawia, że węgiel aktywny staje się użyteczny w procesie adsorpcji substancji polarnych, takich jak woda, polarne gazy i pary.

W pracy podjęto próbę otrzymania adsorbentów, które charakteryzowałyby się podobną lub równie wysoką wydajnością adsorpcji siarkowodoru. W myśl zrównoważonego rozwoju powinny być to materiały pochodzenia naturalnego, łatwo dostępne w Polsce. Dodatkowym atutem byłaby niska cena ich zakupu. W oparciu o te założenia zdecydowano o wyborze dwóch adsorbentów mineralnych, tj. klinoptylolitu i bentonitu. Klinoptylolit to naturalny zeolit, który jest jednym z najczęściej spotykanych minerałów zeolitowych. Znajduje zastosowanie w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Zeolity stosowane są również w procesach odsiarczania biogazu, ale na podstawie cytowanych w pracy publikacji, stwierdza się, że ich efektywność jest niska i nie przekracza 50%. W większości przypadków wydajność odsiarczania wynosi ok 20%. Bentonit to osadowa skała ilasta składająca się z montmorylonitu, którego zawartość stanowi min. 75%. Zaliczany jest do grupy glinokrzemianów warstwowych. Bentonity uważne są za dobre adsorbenty, mają wiele zastosowań ze względu na ich właściwości strukturalne, ich dostępność i obfitość występowania w przyrodzie oraz stosunkowo niskie koszty eksploatacji.

W celu polepszenia właściwości adsorpcyjnych klinoptylolitu i bentonitu, adsorbenty poddano modyfikacji chemicznej oraz impregnacji nanometrycznym tlenkiem cyrkonu (IV). Jest to związek chemiczny o charakterze amfoterycznym, więc może być stosowany zarówno w zakresie niskiego, jak i wysokiego pH. Dodatkowo jest nietoksyczny i bezpieczny dla środowiska naturalnego. Klinoptylolit i bentonit mają trwałe ładunki ujemne na powierzchni struktury, więc charakteryzują się wysokim powinowactwem do kationów, a zdecydowanie mniejszym do anionów. Stąd konieczność ich impregnacji tlenkiem cyrkonu (IV).

### 2.3.Hipoteza i cel pracy

Podjęta tematyka pracy dotyczyła otrzymania adsorbentów i zbadania ich efektywności w usuwaniu siarkowodoru z fazy gazowej. Hipoteza badawcza pracy została sformułowana w sposób następujący: 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 alternatywne zamienniki węgla aktywnego. Określono również hipotezy szczegółowe, które pozwoliły na zweryfikowanie hipotezy głównej:

- adsorpcja siarkowodoru na badanych adsorbentach będzie przebiegać z porównywalną wydajnością, jak w przypadku adsorpcji na węglu aktywnym,
- modyfikacja klinoptylolitu i bentonitu spowoduje polepszenie ich właściwości adsorpcyjnych,
- impregnacja adsorbentów za pomocą mikroemulsji zawierającej prekursor tlenkowy, będzie skuteczną metodą wprowadzenia nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV) w struktury klinoptylolitu i bentonitu,
- impregnacja nanometrycznym tlenkiem cyrkonu (IV) dodatkowo poprawi właściwości adsorpcyjne klinoptylolitu i bentonitu, ze względu na jego amfoteryczny charakter chemiczny,
- modyfikowany i impregnowany klinoptylolit będzie skutecznym adsorbentem siarkowodoru.

Głównym celem pracy (poznawczym) było otrzymanie modyfikowanych adsorbentów mineralnych pochodzenia naturalnego, tj. modyfikowanego klinoptylolitu i modyfikowanego bentonitu oraz zbadanie możliwości ich zastosowania w procesie odsiarczania biogazu z osadów ściekowych. Zakres badań określono w oparciu o cele szczegółowe, niezbędne do osiągnięcia celu głównego, które obejmowały:

- opracowanie sposobu modyfikacji i impregnacji klinoptylolitu i bentonitu,
- charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych adsorbentów, tj. zbadanie tekstury, morfologii i składu chemicznego (w przypadku bentonitu),
- ocenę możliwości zastosowania otrzymanych adsorbentów w odsiarczaniu gazu obojętnego,
- ocenę możliwości zastosowania wybranego adsorbentu w odsiarczaniu biogazu z osadów ściekowych.

## 3. Układ pracy i omówienie poszczególnych rozdziałów

Praca składa się z jedenastu rozdziałów. W części literaturowej (rozdział III) zawarto przegląd literatury przedmiotu, tj.:

- omówiono proces fermentacji metanowej, scharakteryzowano biogaz w zależności od jego pochodzenia, omówiono sposób otrzymywania biogazu z osadów ściekowych, a także omówiono metody odsiarczania biogazu,
- scharakteryzowano adsorbenty stosowane w procesie odsiarczania biogazu, tj. adsorbenty węglowe i adsorbenty mineralne, do których zalicza się m.in. zeolity

i naturalne minerały ilaste. Omówiono metody modyfikacji adsorbentów oraz przytoczono przykłady ich zastosowań w procesach odsiarczania,

- omówiono budowę i właściwości nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV), dokonano podziału i charakterystyki metod otrzymywania tego związku, a także omówiono zastosowanie tlenku cyrkonu (IV) w aspekcie ochrony środowiska.

Cześć badawczą pracy można podzielić na dwie części, z których pierwsza dotyczy preparatyki adsorbentów (rozdział IV.3.1 – IV.3.4), a w drugiej zajęto się weryfikacją przydatności otrzymanych adsorbentów w procesie odsiarczania gazów (rozdział IV.3.5 – IV.3.7).

Część doświadczalna pracy obejmuje:

- analizę składu chemicznego bentonitu metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD i rentgenowską analizą fluorescencyjną XRF. Skład chemiczny zeolitu został podany przez dystrybutora,
- modyfikację chemiczną klinoptylolitu oraz modyfikację bentonitu, którą przeprowadzono po uzyskaniu wyników analiz modyfikowanego klinoptylolitu. Stwierdzono wysoki wpływ modyfikacji na rozbudowę powierzchni właściwej zeolitu, dlatego podjęto decyzję o modyfikacji bentonitu,
- otrzymanie mikroemulsji zawierającej prekursor nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV). Opracowana kompozycja mikroemulsji jest koncepcją własną i nowatorską. Ten etap badań został w pracy przedstawiony ogólnie, ze względu na przygotowanie zgłoszenia patentowego dotyczącego sposobu wytwarzania nanometrycznego i mikrometrycznego ditlenku cyrkonu albo mieszanego tlenku cyrkonu-itru w układzie mikroemulsyjnym. W celu oceny jakości otrzymanej mikroemulsji, zastosowano analizę metodą dynamicznego rozpraszania światła DLS. Badanie pozwoliło określić rozkład wielkości cząstek fazy zdyspergowanej,
- impregnację adsorbentów nanometrycznym tlenkiem cyrkonu (IV) metodą objętościową z zastosowaniem opracowanej mikroemulsji,
- charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych adsorbentów, która polegała na analizie właściwości powierzchniowych metodą izotermy adsorpcji BET i na analizie topografii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z nasadką EDS (SEM-EDS),
- zbadanie skuteczności otrzymanych adsorbentów w usuwaniu siarkowodoru z gazu obojętnego. Ten etap badań wymagał opracowania i budowy stanowiska badawczego do odsiarczania gazu w warunkach beztlenowych. Analizy przeprowadzono w skali

laboratoryjnej, w warunkach termostatowanych. Siarkowodór w $N_2$ przepuszczano przez instalację zawierającą kolumnę adsorpcyjną wypełnioną badanym adsorbentem. Efekty adsorpcji (stopień ograniczenia zawartości siarkowodoru w strumieniu gazu) określano w oparciu o normę PN-Z-04015-13 „Badania zawartości siarki i jej związków, Oznaczenie siarkowodoru na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną". Na podstawie różnic wartości absorbancji i w oparciu o opracowaną krzywą wzorcową, określano stopień redukcji zawartości siarkowodoru, w wyniku adsorpcji na wybranym adsorbencie.

- zbadanie możliwości zastosowania wybranego adsorbentu do odsiarczania biogazu z osadów pofermentacyjnych. Ten etap badań zrealizowano w ramach dodatkowych analiz, ze względu na ograniczone możliwości korzystania ze stanowiska do otrzymywania biogazu. Z tego powodu do badań wybrano optymalną próbkę spośród adsorbentów, którą wcześniej przebadano. Zdecydowano o wyborze klinoptylolitu modyfikowanego, impregnowanego pojedynczo i kalcynowanego w temperaturze 100°C.
- mikroskopową charakterystykę efektów adsorpcji siarkowodoru na wybranych adsorbentach, w celu określenia charakteru adsorpcji. Po przeprowadzeniu procesu odsiarczania w strumieniu gazu obojętnego, określone próbki poddano ponownie analizie SEM-EDS, w celu sprawdzenia, czy na powierzchni adsorbentów znajduje się siarka. Obecność siarki może wskazywać na charakter procesu adsorpcji – chemiczna lub fizyczna. W przypadku adsorpcji chemicznej, można wnioskować o właściwościach katalitycznych nanometrycznego tlenku cyrkonu.

Wyniki badań (rozdział IV.4.) zaprezentowano w formie tabel, wykresów i zdjęć powierzchni otrzymanych adsorbentów. Natomiast w rozdziale IV.5. zawarto „Omówienie wyników", w którym przedyskutowano efekty prowadzonych badań i analiz.

Wykazano, że modyfikacja chemiczna klinoptylolitu za pomocą kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm$^3$, spowodowała poprawę jego właściwości powierzchniowych. Nastąpił wzrost powierzchni właściwej BET o 162,92 - 263,07 punkty procentowe (p. p.). Aktywacja chemiczna glinokrzemianów skutkowała znaczną rozbudową struktury mikroporowatej. Powierzchnia mikroporów wzrosła o 1027,38 - 1413,72 p. p.. Klinoptylolit mielony, modyfikowany charakteryzował się powierzchnią mikroporów wynoszącą 94,7 m$^2$/g, podczas gdy dla węgla aktywnego parametr ten wynosił 92,7 m$^2$/g. Dla próbek zeolitów, stwierdzono również istotne zwiększenie objętości mikroporów. Stopień wzrostu wyniósł od 940 do 1300

p.p.. Ponownie klinoptylolit mielony, modyfikowany osiągnął parametr zbliżony do węgla aktywnego, którego objętość mikroporów wyniosła 0,051 ml/g.

Modyfikacja chemiczna bentonitu spowodowała wzrost jego powierzchni właściwej o 227,64 p. p., ale zmniejszenie powierzchni i objętości mikroporów o 25 p. p.

Kwaśna aktywacja skutkuje poprawą właściwości powierzchniowych, w wyniku dezagregacji cząstek, eliminacji zanieczyszczeń mineralnych i usunięcia kationów metali wymiennych. Oprócz wzrostu powierzchni i objętości porów, prowadzi do rozbudowy liczby aktywnych grup $OH^-$ i w efekcie do zwielokrotnienia liczby miejsc adsorpcji. Poprawa porowatości materiału jest efektem zwiększenia procentowego udziału $SiO_2$ w aktywowanej próbce, o czym świadczy wzrost modułu krzemianowego $SiO_2/Al_2O_3$. W wyniku działania kwasu solnego zachodzi dealuminacja, która uznawana jest za najbardziej popularną i efektywną metodę modyfikacji zeolitów. Proces ten jest główną przyczyną wzrostu ładunku powierzchniowego i zdolności do wymiany kationów. Dzieje się tak z powodu zwiększenia defektów struktury krystalicznej zeolitu, co skutkuje wzrostem liczby wakancji.

Efekty modyfikacji chemicznej klinoptylolitu i bentonitu porównywano z parametrami powierzchniowymi węgla aktywnego. Węgiel aktywny jest bardzo wydajnym adsorbentem, który z czasem traci właściwości adsorpcyjne i wymaga kosztownej regeneracji. Dealuminacja badanych próbek, pozwoliła poprawić parametry powierzchniowe do tego stopnia, że dorównały parametrom węgla aktywnego. Jedynie powierzchnia właściwa klinoptylolitu i bentonitu, chociaż zwiększona o ponad 160 p.p., nadal pozostawała mniejsza. Kwaśna aktywacja bentonitu okazała się być słusznym przedsięwzięciem, gdyż polepszyła jego właściwości powierzchniowe. Warto dodać, że nie spotkano się w literaturze z informacjami na temat modyfikacji chemicznej bentonitu. Nie udało się znaleźć danych literaturowych, z którymi można by porównać uzyskane wyniki. Pozwala to wnioskować, że kwaśna aktywacja bentonitu, w celu poprawienia jego właściwości powierzchniowych jest innowacyjnym przedsięwzięciem.

Za pomocą mikroemulsji typu woda-w-oleju wprowadzano w strukturę zeolitu i bentonitu nanometryczne cząstki tlenku cyrkonu (IV). Stabilna mikroemulsja zawierała zdyspergowane krople wodnego roztworu soli cyrkonu (IV) i pozwalała na ograniczenie zjawiska aglomeracji tych kropel w większe skupiska. Jak wykazała analiza z zastosowaniem techniki dynamicznego rozpraszania światła DLS, stosowane mikroemulsje zawierały cząstki o średnim rozmiarze 201,3 nm. Główna frakcja fazy zdyspergowanej charakteryzowała się średnicą od 8 do 11 nm, a jej objętość w badanej próbce wynosiła 22%. O jakości otrzymanych mikroemulsji, świadczy

współczynnik polidyspersyjności PDI, który w tym przypadku wyniósł 0,387. Oznacza to, że mikroemulsja jest jednorodna pod względem wielkości kropel fazy zdyspergowanej.

W celu impregnacji adsorbentów, wybrano układ emulsyjny charakteryzujący się największym udziałem fazy zdyspergowanej, gdyż wiązało się to z większą ilością tlenku cyrkonu (IV) w strukturze klinoptylolitu i bentonitu. Opracowanie kompozycji mikroemulsji zawierającej prekursor nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV) było istotnym elementem pracy badawczej. Był to również najbardziej czasochłonny etap badań.

Zakładano, że impregnacja adsorbentów za pomocą mikroemulsji, pozwoli na efektywniejsze wprowadzenie prekursorów tlenku cyrkonu (IV) w strukturę porowatą adsorbentów, ze względu na ograniczony rozmiar kropel roztworu soli cyrkonu. Przy czym, istotne było, aby impregnacja powodowała polepszenie parametrów powierzchniowych klinoptylolitu i bentonitu. Tlenek cyrkonu (IV) miał zwiększyć powinowactwo adsorbentów w stosunku do siarkowodoru oraz poprawić ich właściwości powierzchniowe, w wyniku rozbudowy struktury porowatej.

Efekty impregnacji analizowano na podstawie wyników analiz powierzchni za pomocą izotermy adsorpcji BET i zdjęć powierzchni ze skaningowego mikroskopu elektronowego. Uzyskane obrazy i analiza jakościowa wykazały, że nanometryczny tlenek cyrkonu (IV) wbudowuje się w strukturę adsorbentów. Przy czym, nie odbywa się to w sposób jednorodny. Zdarzają się miejscowe skupiska tlenku na powierzchni adsorbentów, co skutkuje spadkiem powierzchni mikroporów. Obrazy powierzchni impregnowanych adsorbentów bentonitowych ukazują wysoką efektywność impregnacji. Cząstki tlenku cyrkonu (IV) rozmieszczone były praktycznie na całej powierzchni bentonitu, w większych i mniejszych porach. Częściowe wypełnienie porów, znalazło odzwierciedlenie w wynikach analizy powierzchni BET, poprzez zróżnicowanie średnic mezo- i makroporów. Uzyskane zdjęcia potwierdzają znaczenie podwójnej impregnacji na strukturę adsorbentów, zarówno w przypadku klinoptylolitu, jak i bentonitu. Tlenek cyrkonu (IV) pokrywał powierzchnię adsorbentów, ograniczając, chociaż w niewielkim stopniu, działanie wysokiej temperatury.

Oceniając wpływ impregnacji na parametry powierzchniowe adsorbentów porównywano ich powierzchnię właściwą BET, średnicę i objętość porów, a także powierzchnię i objętość mikroporów. Jednoznacznie stwierdzono, że czynnikiem, który miał największy wpływ na strukturę otrzymanych adsorbentów była temperatura kalcynacji tlenku cyrkonu (IV). Związek ten najlepsze właściwości katalityczne osiąga w tetragonalnym układzie krystalograficznym, który jest formowany przy kalcynacji w temperaturze od ok 500°C. Dlatego kalcynację prowadzono w temperaturze od 500 do 900°C. Pogorszenie parametrów powierzchniowych

uzyskanych adsorbentów spowodowało, że zdecydowano o przeprowadzeniu kalcynacji w temperaturze 100°C. W efekcie uzyskano impregnowany klinoptylolit o powierzchni właściwej prawie równej powierzchni klinoptylolitu modyfikowanego. Impregnacja zarówno w temperaturze niższej (100°C), jak i wyższej (500 – 900°C) skutkowała otrzymaniem adsorbentów, których powierzchnia właściwa była wyższa niż próbki początkowej, czyli klinoptylolitu niemodyfikowanego. W przypadku bentonitu, kalcynacja w temp. 100°C nie przyniosła zamierzonego efektu. Powierzchnia właściwa była mniejsza niż przy kalcynacji w 500°C. Warto jednak podkreślić, że w odniesieniu do bentonitu surowego (próbka wyjściowa), zarówno modyfikacja, jak i impregnacja spowodowały wzrost powierzchni właściwej BET.

W pracy oceniono również zasadność stosowania mikroemulsji do impregnacji adsorbentów. Jednym z podstawowych założeń, było stwierdzenie, że zastosowanie mikroemulsji w/o, pozwoli na wprowadzenie prekursorów nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV) w strukturę porowatą adsorbentów, przez co poprawie ulegną ich właściwości powierzchniowe, a w efekcie adsorpcyjne. Analiza izotermy adsorpcji BET pozwoliła zweryfikować to założenie. Porównując powierzchnię właściwą BET dla próbek modyfikowanych oraz impregnowanych można stwierdzić, że powierzchnia właściwa klinoptylolitu modyfikowanego i klinoptylolitu modyfikowanego i impregnowanego niskotemperaturowo nie różni się i jest o około połowę większa od powierzchni próbki impregnowanej makro-roztworem. Wykazano, że impregnacja mikroemulsją powoduje powstanie mezoporów o średnicach pośrednich. W przypadku adsorpcji gazów, istotną cechą adsorbentów jest mikroporowatość. Impregnacja powoduje zmniejszenie powierzchni i objętości mikroporów, ale w mniejszym stopniu niż zastosowanie makro-roztworu.

Obrazy powierzchni klinoptylolitu impregnowanego bez użycia mikroemulsji, uzyskane ze skaningowego mikroskopu elektronowego, ukazały gładkie powierzchnie tlenku cyrkonu (IV) zasłaniające porowatą strukturę adsorbentu. Impregnacja tym sposobem powodowała niejednorodne rozłożenie tlenku cyrkonu (IV). Zastosowanie mikroemulsji w/o pozwoliło wprowadzić tlenek cyrkonu (IV) w strukturę adsorbentów w formie kulistych cząstek o rozmiarach nano i mikrometrycznych.

Po analizie charakterystyki porowatości stwierdzono, że impregnacja z zastosowaniem mikroemulsji, przyczynia się do zwiększenia różnorodności w rozkładzie porów, ale ze względu na słabą odporność adsorbentów na działanie wysokiej temperatury, powinna być prowadzona w możliwie łagodnych warunkach temperaturowych. W tym przypadku w temperaturze 100°C. Dodatkowo zdjęcia SEM próbek impregnowanych makro-roztworem

i mikroemulsją potwierdzają większą skuteczność nanoszenia z zastosowaniem mikroemulsji w/o.

Efektywność otrzymanych adsorbentów badano porównując stopień ubytku zawartości siarkowodoru w strumieniu gazu obojętnego po przejściu przez kolumnę adsorpcyjną w odniesieniu do przepływu przez układ nie zawierający adsorbentu. Uzyskane wyniki wskazują na wysoką skuteczność adsorpcji siarkowodoru w strumieniu gazu obojętnego, zbliżoną do efektywności węgla aktywnego. Spośród analizowanych adsorbentów najwyższy stopień usunięcia siarkowodoru uzyskał zeolit modyfikowany (99,28%), którego wynik różnił się jedynie o dwie setne od wyniku zeolitu modyfikowanego, impregnowanego mikroemulsją i poddanego działaniu temperatury 100°C (99,26%). Najwyższą efektywność odsiarczania, która wynosiła 99,42% osiągnął węgiel aktywny. Niską efektywność (<46%) wykazały próbki adsorbentów zeolitowych poddane działaniu temperatury powyżej 600°C, niezależnie od krotności impregnacji. Podobne zjawisko można zaobserwować w przypadku adsorbentów bentonitowych. W porównaniu z danymi literaturowymi dotyczącymi zastosowania zeolitów w odsiarczaniu biogazu, stwierdzono, że uzyskane wyniki są obiecujące, ale wymagają weryfikacji w procesie usuwania $H_2S$ z biogazu.

W celu określenia zależności między efektywnością odsiarczania, a właściwościami adsorbentów przeprowadzono analizę korelacji, w której uwzględniono masę adsorbentów, zbadane parametry porowatości, modyfikację, krotność impregnacji, temperaturę modyfikacji i kalcynacji. Uzyskana macierz korelacji i jej interpretacja, potwierdziła wcześniej wykazane zależności i poczynione obserwacje. Najsilniejszym czynnikiem wpływającym na adsorbenty i proces odsiarczania jest temperatura obróbki materiałów. Im jest wyższa, tym gorsze parametry powierzchniowe i efektywność odsiarczania. Powierzchnia właściwa adsorbentów miała mniejszy wpływ na stopień redukcji zawartości $H_2S$ niż się spodziewano. Ważnym parametrem okazała się minimalna średnica porów, czyli w praktyce udział mezoporów i zróżnicowanie ich rozmiarów. Uzyskane wyniki badań powierzchniowych pozwoliły wnioskować, że modyfikacja chemiczna powoduje rozbudowę struktury porowatej i mikroporowatej adsorbentów, co potwierdziły wartości współczynników korelacji.

W oparciu o dokonane obserwacje, do analiz odsiarczania biogazu, wybrano adsorbent charakteryzujący się wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą BET i dużym zróżnicowaniem w obrębie mezoporów. Aby zweryfikować wpływ tlenku cyrkonu (IV) na redukcję siarkowodoru, należało wybrać adsorbent impregnowany niskotemperaturowo.

Odsiarczanie biogazu przeprowadzono według dwóch sposobów. W pierwszym masę siarkowodoru w płuczkach badano w odstępach od cztero do siedmiodniowych. Uzyskane

wyniki wskazywały na bardzo wysoki stopień redukcji, który wynosił 100%, a sumaryczna objętość wytworzonego biogazu wynosiła ponad 6 litrów. Tak wysoka efektywność sprawiła, że postanowiono powtórzyć analizę. Według drugiego sposobu, próbki roztworu pochłaniającego wymieniano i badano w odstępach dwudniowych. W tym przypadku, sumaryczna objętość wytworzonego biogazu wynosiła prawie 3 litry. W trzeciej dobie, efektywność adsorpcji $H_2S$ wynosiła 84%, w późniejszych dniach wzrosła i w ósmej dobie wynosiła 100%. W dziesiątej dobie analizy, efektywność odsiarczania spadła do zera – próbki roztworów pochłaniających poszczególnych płuczek wykazały równą absorbancję. W dwunastym dniu analizy nastąpił gwałtowny spadek skuteczności odsiarczania. Masa siarkowodoru w roztworze pochłaniającym za kolumną adsorpcyjną była o ok 0,35 mg większa niż w roztworze pochłaniającym w układzie bez kolumny. Można stwierdzić, że między 10 a 12 dniem badania, nastąpiło nasycenie adsorbentu i przebicie złoża. W ostatnim dniu analizy, stopień redukcji masy $H_2S$ wynosił 25%.

Bardzo gwałtowny spadek efektywności adsorpcji spowodowany był nasyceniem adsorbentu i przebiciem złoża adsorpcyjnego. Masa $H_2S$ oznaczona w roztworze pochłaniającym w płuczce była niewiele mniejsza od zawartości siarkowodoru oznaczanego w roztworze pochłaniającym w płuczkach bez kolumny adsorpcyjnej. Może to świadczyć o tym, że po nasyceniu adsorbentu, zachodzi desorpcja cząstek $H_2S$. Zaistniała sytuacja wskazuje, że adsorpcja siarkowodoru na materiale zeolitowym ma charakter odwracalny, czyli jest to adsorpcja fizyczna. Aby zweryfikować to stwierdzenie, wybrano adsorbenty charakteryzujące się najwyższym stopniem redukcji $H_2S$ w strumieniu gazu obojętnego i poddano je analizie SEM-EDS.

Charakterystyka jakościowa SEM-EDS została przeprowadzona w celu sprawdzenia, czy na powierzchni adsorbentów znajduje się siarka. Jej obecność może bowiem wskazywać na rodzaj adsorpcji, czyli charakteru wiązania substancji gazowej na powierzchni substancji stałej. W przypadku stwierdzenia obecności siarki, można wnioskować, że adsorpcja ma charakter chemiczny i jest procesem trwałym w skutkach tzn., że zaadsorbowany siarkowodór nie będzie desorbował z powierzchni ze względu na wytworzenie silnych wiązań chemicznych. Aby zainicjować proces desorpcji należałoby wysoko podnieść temperaturę układu lub rozważyć inny sposób regeneracji adsorbentów.

Uzyskane widma promieniowania rentgenowskiego uzyskane za pomocą detektora EDS, ukazały brak atomów siarki na powierzchni badanych adsorbentów. Można wnioskować, że charakter adsorpcji zachodzącej w przeprowadzonych doświadczeniach jest fizyczny, więc odwracalny. Oznacza to, że już niewielka zmiana temperatury, ciśnienia lub stężenia adsorbatu

może zainicjować proces desorpcji. Sugeruje to, że takie zjawisko zachodzi już na etapie odłączania kolumny od aparatury, kiedy zapach siarkowodoru jest wyczuwalny, a jednak wyniki badań SEM-EDS nie potwierdzają obecności siarki. W takiej sytuacji, regeneracja złoża adsorbentu, wymaga jedynie przewietrzenia układu, np. za pomocą strumienia azotu. Jest to korzystne, gdyż nie ma konieczności stosowania roztworów chemicznych, co z pewnością wymaga dodatkowych nakładów pracy i środków finansowych.

Podsumowanie części badawczej pracy i wnioski zawarto w rozdziale V i rozdziale VI.

Uzyskane wyniki badań i ich analiza pozwoliły wysnuć następujące wnioski:

- efektywnym sposobem polepszenia właściwości powierzchniowych klinoptylolitu i bentonitu jest proces modyfikacji chemicznej na drodze kwaśnej aktywacji, której rezultatem jest dealuminacja sieci krystalicznej. Powierzchnia właściwa BET badanych próbek uległa zwiększeniu o 238,11 p.p. i 227,64 p.p. odpowiednio dla klinoptylolitu mielonego i bentonitu. Modyfikacja chemiczna bentonitu na drodze kwaśnej aktywacji jest rozwiązaniem innowacyjnym, nie spotykanym w dostępnej literaturze przedmiotu,
- impregnacja klinoptylolitu modyfikowanego i bentonitu surowego za pomocą mikroemulsji z prekursorem tlenkowym jest skutecznym sposobem wprowadzenia cząstek nano i mikrometrycznych w przestrzenie mezoporowate adsorbentów. Uzyskany efekt został potwierdzony z pomocą zdjęć mikroskopowych powierzchni badanych próbek,
- sposób opracowana mikroemulsji stosowanej do impregnacji adsorbentów jak i zastosowanie mikroemulsji, w celu wprowadzenia cząstek nanometrycznych w przestrzenie porowate adsorbentów są rozwiązaniami autorskimi stanowiącymi innowacyjny element pracy
- w przypadku bentonitu modyfikowanego impregnacja prowadzi do zabudowania mikroporów i częściowego wypełnienia mezoporów, co pogarsza właściwości struktury mikro- i mezoporowatej,
- stosowanie wysokiej temperatury w celu kalcynacji nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV), pogarsza właściwości powierzchniowe (pole powierzchni BET, objętość i średnica porów, powierzchnia i objętość mikroporów) klinoptylolitu modyfikowanego i bentonitu surowego. Korzystnym rozwiązaniem jest zastosowanie impregnacji niskotemperaturowej, która wyeliminowała negatywny wpływ wysokiej temperatury,
- otrzymane w trakcie badań adsorbenty zastosowane w procesie odsiarczania, wykazują wysoką efektywność usuwania siarkowodoru wynoszącą od 96,45% do 99,28%, przy

efektywności węgla aktywnego wynoszącej 99,42%. Tak więc odsiarczanie strumienia gazu obojętnego odbywa się praktycznie z taką samą efektywnością jaką wykazuje węgiel aktywny,

- spośród otrzymanych adsorbentów najefektywniejszymi adsorbentami siarkowodoru jest klinoptylolit modyfikowany oraz klinoptylolit modyfikowany i impregnowany niskotemperaturowo, których wydajność w procesie odsiarczania wyniosła odpowiednio 99,28% i 99,27%,
- fizyczny charakter procesu adsorpcji na otrzymanych adsorbentach, powoduje, że nie wymagają one skomplikowanej regeneracji. Umieszczenie adsorbentów w atmosferze gazu obojętnego lub powietrza, powoduje desorpcję siarkowodoru i pozwala na ponowne użycie adsorbentu,
- wykonane dwuetapowe badania laboratoryjne, czyli etap obejmujący sposób preparatyki adsorbentów oraz etap aplikacyjny, określający możliwość zastosowania adsorbentów w odsiarczaniu gazów, powinny być dalej kontynuowane w skali ułamkowo-technicznej, a następnie w skali technicznej,

Na podstawie analizy wyników badań własnych oraz sformułowanych powyżej najważniejszych wniosków szczegółowych można stwierdzić, że została wykazana prawdziwość postawionej hipotezy, stwierdzającej, że 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 alternatywne zamienniki węgla aktywnego.

## 4. Merytoryczna ocena pracy

### 4.1. Wkład własny

Wkład własny obejmuje:

* modyfikację chemiczną stosowanych adsorbentów mineralnych,
* opracowanie składu mikroemulsji zawierającej prekursor nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV) i jej otrzymanie,
* zbadanie i interpretacja wyników analiz stosowanej mikroemulsji,
* opracowanie sposobu impregnacji zeolitu i bentonitu za pomocą mikroemulsji, w celu wprowadzenia nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV),
* analiza otrzymanych wyników dotyczących charakterystyki fizykochemicznej badanych adsorbentów na każdym etapie ich preparatyki,

* budowa stanowiska badawczego do usuwania siarkowodoru z gazu obojętnego,
* badanie efektywności odsiarczania gazu obojętnego i siarkowodoru.

**4.2.Nowatorskich elementów pracy**

Do nowatorskich elementów pracy zaliczam:

* modyfikacja chemiczna bentonitu na drodze kwaśnej aktywacji jest rozwiązaniem innowacyjnym, nie spotykanym w dostępnej literaturze przedmiotu,
* sposób opracowana mikroemulsji stosowanej do impregnacji adsorbentów jak i zastosowanie mikroemulsji, w celu wprowadzenia cząstek nanometrycznych w przestrzenie porowate adsorbentów są rozwiązaniami autorskimi stanowiącymi innowacyjny element pracy.

**4.3.Główne walory pracy**

Zaliczam do nich:

* otrzymanie adsorbentów pochodzenia naturalnego o właściwościach adsorpcyjnych i efektywności odsiarczania zbliżonych do cech węgla aktywnego,
* szeroki zakres badań obejmujący analizę składu chemicznego, zbadanie właściwości powierzchniowych surowców oraz produktów i ocenę efektywności usuwania siarkowodoru z fazy gazowej,
* kompleksowa analiza stosowanej mikroemulsji typu w/o zawierającej prekursor nanometrycznego tlenku cyrkonu (IV),
* różnorodność stosowanych metod analizy powierzchni i struktury adsorbentów (XRD, XRF, SEM-EDS, analiza izotermy BET), pozwalająca na ich kompleksową charakterystykę na każdym etapie badań.

**4.4.Uwagi merytoryczne**

**4.4.1.** Praca stanowi rzetelne opracowanie badawcze obejmujące wytypowanie obiektów badań, rozpoznanie ich działania pod kątem tematu rozprawy, opracowanie metodyki badań, wykonanie i weryfikacja modeli fizycznych i hydraulicznych, a po ich dyskusji przedstawienie stosownych wniosków. Na tej podstawie stwierdzam kompleksowy charakter rozprawy doktorskiej.

**4.4.2.** Rolą recenzenta jest m.in. wskazanie na zauważone niedoskonałości rozprawy, co obok jej merytorycznej oceny powinno w moim mniemaniu pomóc Autorowi w dalszym rozwoju naukowym. Jest to niezmiernie ważne, gdyż temat dysertacji jest mocno związany z codzienną praktyką działania przedsiębiorstw wodociągowych. Część

moich uwag, szczególnie krytycznych, ma charakter nie tyle bezpośrednich zarzutów, co raczej wskazówek, które mam nadzieję Autor wykorzysta w przyszłości.

**4.4.3.** Proszę odnieść się do analizy finansowej (kosztów) opracowanej metody w stosunku do innych metod usuwania H2S.

**4.4.4.** Czy Autorka próbowała ponownie wykorzystać adsorbent po ewentualnej metodzie jego regeneracji, np. termicznej?

**4.4.5.** Proszę odnieść się do problematyki ewentualnej desorbcji H2S.

**4.4.6.** Proszę podać jaki został przyjęty schemat planu badań w dysertacji doktorskiej?

**4.4.7.** Jaki jest sens impregnacji zeolitu, skoro stwierdzono brak poprawy skuteczności, a sam tlenek cyrkonu (IV) jest kosztowny, co zauważyła Autorka.

**4.4.8.** Całość rozprawy nie jest napisana w układzie dziesiętnym numeracji rozdziałów i podrozdziałów.

**4.4.9.** W moim przekonaniu zgromadzony podczas realizacji przewodu doktorskiego kapitał wiedzy zostanie przez mgr inż. Justynę Kwaśny w niedalekiej przyszłości spożytkowany w ramach Jej działalności naukowo – badawczej w Politechnice Krakowskiej. Zaświadcza o tym bardzo obszerny dorobek już opublikowany przez mgr inż. J. Kwaśny – 6 pozycji z listy A, 26 pozycji z listy B i 21 wystąpień konferencyjnych.

**4.5.Uwagi redakcyjne**

**4.5.1.** Zwracam uwagę, że po „:" pisze się z małej litery (nagminny błąd w pracy).

**4.5.2.** Strona 18 – brak skrótów w ogólnym spisie, np. TEA, MEA, DEA, EDTA, TEDA, TRI, PEI, RGO.

**4.5.3.** Strona 20 – druga linijka – „ wysokim stopniem usunięcia" – czego? Wzory 3 i 4 – nie wszystkie symbole wytłumaczone.

**4.5.4.** Strona 23 – brak odniesienia literaturowego na temat izoterm.

**4.5.5.** Strona 32 – brak cytowania literatury w kwadratowym nawiasie z pozycji 70.

**4.5.6.** Należy ujednolicić „temp" czy „temperatura".

**4.5.7.** Strona 41, drugi akapit – brak powołania literaturowego.

**4.5.8.** Strona 63 – ujednolicić zapis jednostek.

**4.5.9.** Strona 133 – „wysoki spadek powierzchni" – co oznacza „wysoki"? „Najgorsze parametry struktury porowatej" – co oznacza „najgorsze"?

**4.5.10.** Strona 140 – „jest słabym wynikiem" – co oznacza „słabym"?

**4.5.11.** Strona 141 – „zachodzi duża poprawa" – „duża" czyli jaka?

## 5. Wniosek końcowy

Oceniana rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Kwaśny nt. „Zastosowanie wybranych modyfikowanych adsorbentów mineralnych do usuwania siarkowodoru z fazy gazowej" prezentuje interesujące i cenne wyniki badań o walorach poznawczych i dużym potencjale utylitarnym. Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wymogi osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003, nr 65, poz. 595 ze zm.) stawiane rozprawom doktorskim. Oceniana praca prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny i jest dobrze opracowana pod względem edytorskim, a jej treść jednoznacznie zalicza ją do dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Kwaśny do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.