

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Babilas  
pt.: „Badania nad zastosowaniem elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali  
przejściowych z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego”,  
wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Piotra Dydo i przedstawionej Radzie Wydziału  
Chemicznego Politechniki Śląskiej**

Podstawą formalną opracowania jest pismo, z dnia 24 kwietnia 2018 r., Pana Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Prof. dr hab. inż. Krzysztofa Walczaka, o powołaniu mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim Pani mgr inż. Doroty Babilas.

Problematyka zanieczyszczanie środowiska naturalnego metalami ciężkimi jest od wielu lat aktualna w badaniach nad czystością środowiska naturalnego. Ich emisja, a także dążenie do minimalizacji odprowadzanych do środowiska ścieków przyczyniły się do coraz większego zainteresowania efektywnym i selektywnym odzyskiwaniem metali ze ścieków zawierających te zanieczyszczenia. Inną przyczyną wzrostu zainteresowania odzyskiem metali ze ścieków przemysłowych są ograniczone zasoby tych pierwiastków. Literatura wymienia różne metody, które mogą być zastosowane do tego celu, przede wszystkim metody chemiczne, adsorpcję i metody membranowe. Wśród tych ostatnich poczesne miejsce zajmuje elektrodializa, której efektywne wykorzystanie wymaga jednak jeszcze wielu badań.

Biorąc powyższe rozważania pod uwagę uważam, że trafność wyboru problemu badawczego podjętego w pracy doktorskiej jest najbardziej właściwa. Uważam również, że **tematyka badawcza jest oryginalna i ważna** zarówno dla badań podstawowych w zakresie poszerzenia wiedzy na temat procesu elektrodializy, jak również zagadnień praktycznych dotyczących technologii usuwania i odzyskiwania metali z wykorzystaniem procesu elektrodializy.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Doroty Babilas pt. „**Badania nad zastosowaniem elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali przejściowych z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego**” obejmuje 149 strony maszynopisu i składa się z 5. głównych rozdziałów podzielonych na podrozdziały. Ponadto w pracy Autorka umieściła, spis treści, spis stosowanych symboli i skrótów, wstęp, spis literatury oraz spis dorobku naukowego. Można, zatem stwierdzić, że układ pracy, tj. kolejność rozdziałów, proporcje między poszczególnymi rozdziałami, kompletność tez, obecność założeń metodologicznych pracy w tym metod, technik i narzędzi badawczych itp., jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania i wykonywania rozpraw doktorskich.

**Przegląd literatury** obejmuje 4 rozdziały, w których Autorka przedstawiła metody produkcji, zużycie metali przejściowych w Polsce i na świecie, źródła emisji do ścieków oraz ich wpływ na środowisko i organizmy żywe. Ponadto omówiła konwencjonalne metody usuwania i odzyskiwania metali ciężkich ze środowiska wodnego, a mianowicie tj.: metody

chemiczne, wymianę jonową, adsorpcję, elektrolizę oraz techniki membranowe. Przedyskutowała zalety oraz wady wymienionych metod. Stwierdziła, że dobór odpowiedniej metody limitowany jest głównie stężeniem metalu w roztworze, a zróżnicowany skład ścieków zawierających metale ciężkie stwarza problemy w ich oczyszczaniu w kierunku zarówno odnowy wody jak i odzyskiwania jonów metali. W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabiera zastosowanie elektrodializy do zateżniania oraz wydzielania metali ze odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego. Autorka w kolejnych rozdziałach przeglądu literatury przedstawiła stan wiedzy dotyczący możliwości zastosowania elektrodializy oraz zwróciła uwagę na bardzo często występujące substancje, które limitują efektywność wspomnianej metody. Zwróciła również uwagę na problem występowania w roztworach odpadowych innych metali, które będą zateżniane razem z głównym składnikiem. Ponadto wskazała na problemem małej selektywności elektrodializy w przypadku zateżniania wieloskładnikowych roztworów soli kilku metali. Proponowanym rozwiązaniem tego zagadnienia jest zastosowanie elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem. Jednakże w literaturze istnieją jedynie wzmianki na temat możliwości zastosowania tej metody do selektywnego odzyskiwania jonów metali, a brak dogłębnej analizy skłania do podjęcia badań w tym zakresie. Ten ciekawy przegląd literatury pozwolił Autorce na wyciągnięciu konkluzji o konieczności pogłębienia wiedzy o omawianym procesie w procesach odzyskiwania wody i metali ciężkich z roztworów odpadowych. Moim zdaniem w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle, co świadczy o dostatecznej wiedzy Autorki w zakresie dotyczącym pracy doktorskiej. Taka analiza piśmiennictwa pozwoliła Jej na właściwe postawienie tezy swojej pracy oraz prawidłowe ustawienie jej zakresu, a wnioski z przeglądu źródeł literaturowych sformułowano w sposób jasny i przekonujący. Podczas czytania nasunęły mi się drobne uwagi, a mianowicie:

1. Strona 11: termin „woda pitna” jest raczej terminem zwyczajowym. Według przepisów (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 listopada 2015 r. - Dz. U. z 2015 r. poz. 1989), prawidłowy termin to „woda przeznaczona do spożycia przez ludzi”.
2. Strony 11 i 12: Pozycje literaturowe [3-5] nie obejmują Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 17 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, a dotyczą innych zagadnień.
3. Podobnie, pozycja literaturowa [6] na str. 11 nie dotyczy rozporządzenia w sprawie „warunków jakie należy spełnić przy odprowadzaniu ścieków do wód i ziemi oraz urządzeń kanalizacyjnych”.
4. Str.18: Czy schemat reakcji (1) obrazuje „ograniczenie rozpuszczalności wodorotlenków metali przez strącanie w zakresie pH 8-11”? Chyba nie!
5. Str.19. rys.4: O jaki koagulant chodzi w schemacie technologii strącania metali ze ścieków?
6. Str.20: w drugim wierszu od góry należy opuścić słowo: „etapie”.
7. W rozdziale 1.2.2 „Wymiana jonowa” podano ogólne „książkowe” informacje na temat procesu, natomiast brakuje, moim zdaniem, przeglądu badań dotyczących usuwania metali przejściowych/ciężkich ze ścieków tą metodą.

8. Str.29, tabela 5: Nazwa pierwszej kolumny „Technika ciśnieniowa” nie jest najszcześniejsza. W kolumnie występuje tylko jedna ciśnieniowa technika membranowa, a mianowicie „ultrafiltracja”, prowadzona w systemie samodzielnym i zintegrowanym.
9. Str.32, drugi akapit od dołu: w procesie RO nie stosuje się prądu jako siły napędowej. Trudno więc mówić o „gęstości prądu”.
10. Str.33 i 34: Nanofiltracja – (1) Nie jestem pewien, że nanofiltracja znajduje zastosowanie do „usuwania wielkocząsteczkowych związków organicznych”. Moim zdaniem raczej do usuwania związków małowcząsteczkowych typu hormony, farmaceutyki czy WWA. (2) Jednoznaczne stwierdzenie, że „technika ta podobnie jak RO nie znajduje zastosowania do odzyskiwania i zateżenia jonów metali przejściowych” nie do końca jest prawdziwe.
11. Str. 43, 5. wiersz od dołu: W zdaniu „Liczba przenoszenia jonów zależy od roztworu elektrolitu,.....” niezrozumiały jest fragment dotyczący „roztworu elektrolitu. Co to znaczy?? Rodzaj, stężenie...?”
12. Autorka nadużywa, moim zdaniem słowa „odzysku”, „odzyskiem”. Np. na stronie 44 słowo to jest użyte 7-krotnie., a w całym rozdziale 1.3.5 – 24 razy.
13. Str. 48: W zdaniu „Jedną z wad elektrodializy jest jej mała selektywność w oddzielaniu jonów kilku metali.”, precyzyjniej byłoby zastąpienie słowa „oddzielaniu” słowem „rozdzielaniu” jonów.
14. Rys.14 przedstawiający poglądowy schemat elektrodializy wspomaganiej kompleksowaniem jest, moim zdaniem, mało przejrzysty.
15. Cała część literaturowa pracy jest, moim zdaniem, zbyt długa i liczy około 50 stron, co stanowi ponad 40% .

Biorąc pod uwagę analizę literatury przedmiotowej dotyczącej możliwości zastosowania elektrodializy do odzyskiwania jonów metali ciężkich ze ścieków, Autorka sformułowała tezę pracy doktorskiej, która polega na określeniu **przydatności elektrodializy do odzyskiwania wybranych metali ze ścieków przemysłu galwanicznego**. Dla udowodnienia tej tezy Autorka przeprowadziła badania, które obejmowały określenie efektywności elektrodializy do odzysku i zateżenia jonów metali na przykładzie wód popłucznych po niklowaniu, oraz elektrodializy wspomaganiej kompleksowaniem do selektywnego odzysku jonów metali z wieloskładnikowych roztworów soli na przykładzie odpadowej kąpieli do cynkowania.

**Takie, przedstawienie celu rozprawy doktorskiej i zakresu badań eksperymentalnych jest poprawne i kompletne** oraz dostatecznie jasno zostało sformułowane przez Autorkę. **Charakter rozprawy jest zarówno poznawczy jak i aplikacyjny. Zagadnienia te są nowością i mieszczą się w aktualnym nurcie problemów wymagających rozwiązania w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych.**

Kolejna część rozprawy poświęcona jest opisowi stosowanej aparatury badawczej, materiałów i metodyce badań wykorzystanych w doświadczeniach. Scharakteryzowano membrany jonowymienne oraz opisano stosowane metody analityczne. Przedstawiono również bardzo szczegółowo metodykę obliczeń, które posłużyły do określenia strumieni składników przez membranę, obliczeń gęstości prądu, oraz wskaźników określających efektywność procesu.

Metodykę badań podzielono na dwie części: dotyczącą badań efektywności odzysku i zateżenia niklu z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego metodą elektrodializy

oraz badań nad selektywnym odzyskiem jonów cynku metodą elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem. W pierwszym przypadku przeprowadzono badania składu chemicznego odpadów, pomiary granicznych gęstości prądu, badania wpływu stężenia jonów niklu, gęstości prądu oraz zawartości zanieczyszczeń jonowych (żelaza, cynku, anionowych surfaktantów) i niejonowych ( $H_3BO_3$ ) w badanych roztworach na efektywność odzysku niklu. W drugim przypadku określono dobór substancji kompleksujących zdolnych do tworzenia trwałych kompleksów z wybranymi jonami metali, badania wpływu typu i stężenia środka kompleksującego, typu membran jonowymiennych, gęstości prądu i pH roztworów na mechanizm separacji jonów wybranych metali oraz współczynniki selektywności, oraz badania efektywności odzysku jonów cynku metodą elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem.

**Można zatem stwierdzić, że metodologia badań oraz przyjęte i zastosowane metody badawcze mieszczą się aktualnym nurcie badań techniki elektrodializy.**

Podczas czytania tego rozdziału nasunęły mi się poniższe drobne uwagi:

1. Na rysunku 16 str. 59 zamiast „spacer” lepiej byłoby użyć słowa polskiego.
2. Str. 59 w drugim wierszu sformułowanie „.....poszczególnych ED” jest skrótem myślowym.
3. Str. 60: co to znaczy, że filtrowano „na sączku twardym”?
4. Tabela 10: czy długości fali stosowane w analizie ICP-OES muszą być podawane z dokładnością trzech miejsc po przecinku?

Najważniejszy jest w pracy rozdział 4. „Wyniki badań i ich omówienie”. Autorka przedstawiła wyniki badań dwóch zagadnień, a mianowicie:

- Efektywność odzysku zateżenia jonów niklu z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego metodą elektrodializy,
- Selektowny odzysk jonów cynku metodą elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem.

W pierwszym przypadku przedstawiono i omówiono wyniki analizy składu chemicznego badanych odpadów, właściwości fizykochemiczne stosowanych membran jonowymiennych, granicznej gęstości prądu, doboru membran jonowymiennych, a także dobór warunków elektrodializy zateżenia odpadowych roztworów po nikiowaniu zawierających oraz pozbawionych dodatków organicznych. Zastosowano metodę planowania eksperymentów (*ang. Design of Experiments, DOE*) stosując plan *D- optymalny*. Otrzymane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że w celu zapewnienia dużej wydajności procesu, elektrodializę badanych roztworów należy prowadzić przy jak największej gęstości prądu, aczkolwiek nie przekraczającej wartości granicznej. Ponadto wykazano, że elektrodializa wód popłucznych pozbawionych dodatków organicznych powinna pozwolić na ponad 4-krotne zateżenie związków niklu przy średnim stopniu odzysku tego metalu wynoszącym ok. 90%. W przypadku wód popłucznych zawierających związki organiczne (surfaktanty i inne) obserwowano niekorzystny wpływ tych związków na efektywność elektrodializy. Ulegały one adsorpcji na powierzchni membran anionowymiennych lub też wnikały w ich strukturę, powodując blokowanie przejawiające się wzrostem oporności elektrycznej. Uzyskano ok. 80-90% stopień odzysku jonów niklu w kolejnych stopniach zateżenia oraz niemalże 4-krotne zateżenie tych jonów w koncentracji. W toku przeprowadzonych badań wykazano możliwość zateżenia soli niklu(II) w badanych odpadach do stężenia metalu przekraczającego  $50 \text{ g/dm}^3$ ,

co powinno pozwolić na jego dalszy odzysk w postaci metalu metodą elektrolizy. Ważnym i dużym osiągnięciem doktorantki jest fakt, że wyniki przeprowadzonych badań stanowiły podstawę opracowania technologii odzyskiwania niklu w zintegrowanym układzie elektrodializa – elektroliza, wdrażaną w przedsiębiorstwie Nycz Intertrade Sp. z o. o.

Tutaj nasuwa się pytanie o porównanie opracowanej technologii pod kątem technicznym i ekonomicznym z innymi technologiami, na przykład ze zintegrowanym układem odwrócona osmoza – elektroliza.

Drugi obszar badań dotyczył selektywnego odzyskiwania jonów cynku z roztworów soli żelaza(III) lub miedzi(II). Wykorzystano w tym przypadku elektrodializę wspomaganą kompleksowaniem. Przebadano wpływ rodzaju i stężenia czynnika kompleksującego, rodzaju i typu membrany, gęstości prądu oraz pH roztworu na mechanizm separacji jonów proponowaną metodą. Na podstawie uzyskanych wyników dobrano optymalne warunki odzysku jonów cynku(II) z modelowej kąpeli galwanicznej zanieczyszczonej jonami żelaza(III) lub miedzi(II). Następnie zbadano efektywność selektywnego odzysku jonów cynku(II) z modelowej kąpeli metodą elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem. Autorka potwierdziła przydatność proponowanej metody do selektywnego odzysku soli cynku(II) z roztworów zanieczyszczonej jonami żelaza(III). Wykazała możliwość odzysku do 89% cynku z wydajnością prądową przekraczającą 90%, a zmierzone współczynniki separacji żelaza i miedzi wynosiły odpowiednio 94,5 oraz 58%. O wiele mniejszy współczynnik separacji uzyskano w przypadku jonów miedzi. Wynika to z różnych wartości stałych trwałości kompleksów jonów cynku, żelaza(III) i miedzi(II).

Do odzyskiwania jonów miedzi można też stosować ultrafiltrację wspomaganą kompleksowaniem (PEUF). Dobrze byłoby gdyby doktorantka pokazała wyższość rozwiązania zawartego w swojej propozycji nad metodą PEUF.

**Generalnie, należy podkreślić bardzo szeroki zakres badań, który pozwolił Autorce na praktycznie pełną analizę czynników określających badane procesy technologiczne, a uzyskane wyniki badań doprowadziły Autorkę do potwierdzenia tez postawionych w pracy.**

Za najważniejsze osiągnięcia i nowości przeprowadzonych badań dotyczących wykorzystania elektrodializy do odzysku jonów metali przejściowych, z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego, można uznać następujące ustalenia:

- 1) Wykazanie przydatności elektrodializy do zateżania soli niklu z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego do stężenia metalu pozwalającego na jego dalszy odzysk metodą elektrolizy.
- 2) Potwierdzenie możliwości oddzielenia substancji niejonowych ( $H_3BO_3$ ) oraz związków organicznych (surfaktanty, wyblyszczacze) od soli niklu metodą elektrodializy.
- 3) Określenie wpływu parametrów elektrodializy na efektywność zateżania soli niklu oraz szybkość transportu kluczowych składników zanieczyszczających odpadowe roztwory przemysłu galwanicznego.
- 4) Wykazanie przydatności elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem z zastosowaniem kwasu cytrynowego do selektywnego odzysku cynku z roztworów ich soli zanieczyszczonych jonami żelaza(III).

- 5) Dobór czynnika kompleksującego tworzącego obojętne elektrycznie związki kompleksowe z jonami żelaza (III), w celu ich selektywnego oddzielenia od jonów cynku metodą elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem.
- 6) Określenie czynników limitujących efektywność elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem (dobór czynnika kompleksującego oraz jego stosunek molowy do oddzielanego jonu metalu, pH roztworu, typ membran jonowymiennych oraz gęstość prądu).
- 7) Ocena przydatności elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem do selektywnego odzysku soli metali.

Ostatni rozdział pracy dotyczy wniosków wynikających z przeprowadzonych eksperymentów. Moim zdaniem, **wnioski wyciągnięte z pracy należy uznać zasadniczo za słuszne.**

Dokumentacja analiz i obliczeń w postaci wykresów i tabel jest przejrzysta i zamieszczona w tekście, co znacznie ułatwia czytanie pracy.

Całość pracy zamyka spis literatury i wykaz dorobku naukowego doktorantki. W spisie literatury znajduje się 124 pozycje; w tym praktycznie wszystkie ukazały się 21. wieku, a więc w ostatnich kilku do kilkunastu latach. Należy w tym miejscu podkreślić bogaty dorobek publikacyjny doktorantki.

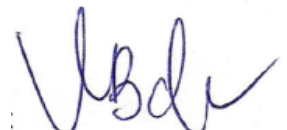
#### **PODSUMOWANIE OCENY**

Wybór tematu uznać należy za trafny ze względów zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Cel pracy został ostatecznie osiągnięty poprzez realizację przyjętego programu badań. Autorka wykazała się znajomością literatury przedmiotu i przeprowadziła badania nad możliwością zastosowania elektrodializy do odzyskiwania wybranych metali z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego, które zostały należycie udokumentowane i prawidłowo zinterpretowane. Wnioski wyciągnięte z pracy należy uznać zasadniczo za słuszne

Podsumowując ocenę stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Doroty Babilas spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez **Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku** wraz z poprawkami podanymi w **Ustawie "Prawo o szkolnictwie wyższym"**, tzn. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a kandydatka wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie naukowej technologia chemiczna oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę, zatem o przyjęcie pracy przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

Ponadto chciałem postawić wniosek o **wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej** Pani mgr inż. Doroty Babilas. Powodem jest przede wszystkim bardzo wysoki poziom merytorycznych rozprawy. Autorka wykonała kompleksowe badania dwóch zagadnień dotyczących elektrodializy w kierunku odzyskiwania i zateżniania niklu z wód popłucznych przemysłu galwanicznego oraz selektywnego odzyskiwania jonów cynku metodą elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem. Opublikowała pięć prac związanych z tematyką rozprawy, w tym cztery w czasopismach zawierających *impact factor*. Dorobek doktorantki obejmuje ponadto 5 publikacji indeksowanych IF nie związanych z pracą

doktorską i 6 publikacji w innych czasopismach. Na podkreślenie zasługują ponadto dwa zgłoszenia patentowe, co świadczy o praktycznej przydatności badań prowadzonych przez doktorantkę. Należy również wspomnieć o szeregu wystąpieniach na konferencjach, głównie międzynarodowych, w tym 6 referatów i 18 posterów. Doktorantka ponadto brała udział w 9 projektach badawczych oraz otrzymała stypendia naukowe i stypendium Prezydenta Miasta Żory za bardzo dobre wyniki w nauce oraz działalność społeczną. Była również laureatką konkursów na najlepszy referat i poster na imprezach naukowych, otrzymała nagrody za pracę inżynierską i magisterską. Wszystkie powyższe fakty uzasadniają wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Babilas.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'U. Babilas', written over a horizontal line.