

Dr hab. inż. Jacek Wiśniewski, prof. nadzw. PWr.

Wrocław, 28 maja 2018r.

Politechnika Wrocławska,

Wydział Inżynierii Środowiska,

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: jacek.wisniewski@pwr.edu.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Babilas

pt.: *Badania nad zastosowaniem elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali przejściowych z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego*

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Piotr Dydo, prof. Pol. Śl.

Podstawa opracowania

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z dnia 11.04.2018 r.

Aktualność i celowość podjęcia tematu

Metale przejściowe (wśród nich: nikiel, cynk i miedź) znajdują szerokie zastosowanie w wielu branżach przemysłowych. Stosowane są m.in. do wytwarzania powłok ochronnych, w produkcji stopów metali odpornych na korozję, przy wytwarzaniu katalizatorów. Powoduje to intensywny wzrost produkcji tych metali. Według danych zamieszczonych w rozprawie doktorskiej, światowa produkcja niklu i cynku wzrosła w ostatnich 20-tu latach o ponad 50%, a miedzi – o blisko 30%. Szybko rosnące zużycie tych metali powoduje jednocześnie rosnący ich ładunek w przemysłowych produktach odpadowych, szczególnie w ściekach. Konieczność usuwania metali ze ścieków przemysłowych jest bezdyskusyjna i wynika z dwóch głównych przyczyn: działają one toksycznie na organizmy żywe oraz są cennym produktem, który może być ponownie wykorzystany.

Metody usuwania metali ze ścieków są szeroko omówione w literaturze naukowej. Niektóre z nich powodują powstanie znacznych ilości uciążliwych osadów (strącanie chemiczne) lub kłopotliwych w zagospodarowaniu ścieków (metody jonowymiennie); kolejne metody (sorpcyjne) charakteryzuje często niewystarczająca skuteczność usuwania metali; z kolei, cieszące się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem, ciśnieniowe procesy

membranowe (ultrafiltracja wspomagana tworzeniem micel, nanofiltracja i odwrócona osmoza) umożliwiają wprawdzie uzyskanie wysokich współczynników retencji metali, lecz stopień ich zażęcenia jest stosunkowo niski. Ponadto, wymienione metody charakteryzuje często mała selektywność, co jest szczególnie istotne, gdy ścieki zawierają wartościowy metal i metal balastowy.

Elektrodializa (ED), zaproponowana przez Doktorantkę jako podstawowy proces do odzysku jonów metali, jest niewątpliwie jedną z najkorzystniejszych metod do tego celu. Pozwala osiągnąć zarówno wysoki stopień odzysku metalu oraz stosunkowo wysoki stopień jego zażęcenia, a ponadto zatrzymać w odpadzie składniki niejonowe. Oznacza to możliwość otrzymania w tym procesie dwóch wartościowych produktów: wody o jakości pozwalającej na jej ponowne wykorzystanie jako wody płuczającej oraz koncentratu soli metalu kierowanego do kąpieli powlekającej.

Wprawdzie zagadnienie odzysku metali metodą elektrodializy nie jest zagadnieniem nowym w literaturze naukowej, jednak dotychczasowe badania dotyczyły roztworów jednoskładnikowych. Uwzględniając, że w ściekach z płukania po galwanizacji występują także inne składniki (jony metali balastowych, związki powierzchniowo czynne, kwas borowy), podjęcie badań nad selektywnym wydzieleniem wartościowego metalu z roztworu w procesie elektrodializy oraz w procesie elektrodializy wspomaganą reakcją kompleksowania należy uznać za w pełni uzasadnione. Istotnym jest także kompleksowa ocena czynników mogących wpływać na efektywność elektrodializy, co stwarza podstawy do optymalizacji procesu.

Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji praca liczy 141 stron (w tym 8 stron – to *Wykaz dorobku naukowego*), zawiera 49 rysunków, 33 tabele, a literatura obejmuje 124 pozycje. Warto zaznaczyć, że ta obszerna bibliografia, obejmująca w większości publikacje z lat dwutysięcznych ulokowane w renomowanych czasopismach naukowych, stworzyła mocną bazę do analizy stanu wiedzy w obszarze przeprowadzonych badań.

Praca została podzielona na dwie zasadnicze części:

- *Część literaturową*, która wraz z poprzedzającym ją krótkim *Wprowadzeniem* liczy 47 stron,
- *Część badawczą* (którą poprzedza opis celu i zakresu pracy) – ta część została zaprezentowana na 86 stronach. W części tej została przedstawiona aparatura badawcza, metody analityczne i obliczeniowe, wyniki przeprowadzonych badań i ich analiza oraz wnioski końcowe.

W krótkim *Wprowadzeniu* została uzasadniona celowość podjętej tematyki badawczej dotyczącej zastosowania elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali przejściowych

(niklu i cynku) z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego. Dotychczasowe badania w tym obszarze nie uwzględniały obecności innych składników ścieków galwanizerskich, w tym – balastowych metali. Z tego powodu w pełni uzasadnione jest przeanalizowanie wpływu parametrów procesowych elektrodializy na szybkość transportu najważniejszych składników odpadowych roztworów galwanizerskich oraz zbadanie możliwości zwiększenia selektywności elektrodializy do odzysku wartościowych metali.

W *Przeglądzie literatury* (rozdział 1.1 i 1.2) Autorka omówiła znaczenie wybranych metali przejściowych w przemyśle, zwracając jednocześnie uwagę na ich szkodliwy wpływ na środowisko, w przypadku odprowadzenia niedostatecznie oczyszczonych ścieków przemysłowych. Następnie zostały scharakteryzowane najważniejsze metody usuwania i odzysku metali z roztworów wodnych. Doktorantka przedstawiła mankamenty stosowanych technologii: powstawanie uciążliwych osadów (metody strąceniowe) lub ścieków (wymiana jonów), niewystarczająca skuteczność usuwania wybranych metali (adsorpcja), wysokie koszty procesu (elektroliza), stosunkowo niskie wartości współczynników załadowania metali oraz załadowanie, wraz z odzyskiwanym metalem, pozostałych składników ścieków galwanizerskich (przy zastosowaniu ciśnieniowych procesów membranowych).

W dalszej części *Przeglądu literatury* (rozdział 1.3) Autorka rozprawy omówiła proces elektrodializy i przedyskutowała zjawiska zachodzące podczas przepływu jonów przez membrany jonowymienne (w tym – zjawisko polaryzacji stężeniowej i związaną z nim graniczną gęstość prądu). W tym rozdziale przedstawiono także stan wiedzy w zakresie badań nad zastosowaniem elektrodializy do odzysku metali przejściowych z roztworów wodnych. Doktorantka zaznaczyła tu, że pomimo sięgającej już kilkudziesięciu lat historii badań nad zastosowaniem ED do odzysku wody i soli metali ze ścieków galwanizerskich, nadal prowadzone są prace nad optymalizacją tego procesu do odzysku metali ze ścieków. Ponadto, brak możliwości selektywnego odzysku jonów metalu z roztworów wieloskładnikowych w procesie konwencjonalnej elektrodializy, uzasadnia zaproponowany przez Doktorantkę kierunek drugiej części badań dotyczących elektrodializy wspomaganą reakcją kompleksowania.

Temu ostatniemu zagadnieniu poświęcony został ostatni rozdział (rozdział 1.4) *Przeglądu literatury*. Omówiono tu mechanizm separacji jonów w procesie ED wspomaganą kompleksowaniem, zagadnienie trwałości związków kompleksowych oraz wyniki dotychczasowych badań w tym obszarze przedstawione w literaturze naukowej. Autorka zwróciła uwagę na nieliczne badania dotyczące tego zagadnienia oraz nietypowe rozwiązanie konstrukcyjne stosowanych elektrodializatorów (urządzenia trójkomorowe).

Następnie sformułowany został cel i zakres pracy doktorskiej (rozdział 2). Doktorantka postawiła przed sobą dwa cele cząstkowe:

- pierwszy z nich – to zbadanie przydatności konwencjonalnej elektrodializy do odzysku i zateżenia soli niklu z wód popłucznych po niklowaniu,
- drugi cel – to ocena przydatności elektrodializy wspomaganej reakcją kompleksowania do selektywnego odzysku soli cynku z roztworów zanieczyszczonych solami innych metali (żelaza i miedzi).

Zarówno cel rozprawy oraz zakres badań umożliwiające jego osiągnięcie są w pełni uzasadnione i nie budzą zastrzeżeń.

W rozdziale 3. opisano metodykę badań: przedstawiono aparaturę badawczą, opisano metody analityczne i obliczeniowe. W badaniach dotyczących elektrodialitycznego odzysku i zateżenia soli niklu wykorzystano dwa rodzaje wód z płukania po galwanizacji niklowej: wody pozbawione oraz zawierające dodatki organiczne. Natomiast w badaniach nad zastosowaniem elektrodializy wspomaganej kompleksowaniem do selektywnego odzysku soli cynku zastosowano modelową kąpiel do cynkowania zanieczyszczoną solami żelaza (III) lub miedzi (II). Tę ostatnią część badań rozbudowano o próby selektywnego odzysku soli miedzi (II) z modelowej kąpeli do miedziowania zanieczyszczonej jonami cynku (II) i żelaza (III).

W rozdziale 4. Doktorantka przedstawiła i przedyskutowała wyniki badań własnych. Zostały tu wyraźnie wyodrębnione dwie części badań. Część pierwsza (rozdział 4.1) dotyczyła odzysku i zateżenia soli niklu z wód z płukania po galwanizacji. Autorka, stosując metody planowania eksperymentu oraz ocenę statystyczną wyników badań, określiła optymalne warunki procesu ED. Stwierdziła, że elektrodializę odpadów tego rodzaju należy prowadzić przy dużych gęstościach prądu (nie przekraczających jednak gęstości granicznej), co pozwala zmniejszyć udział zanieczyszczeń jonowych (tj. soli żelaza i cynku) w produkcie. Zaobserwowała także, że proces ED umożliwia odzyskanie większości soli niklu (ok. 90%), przy dobrej efektywności separacji boru (ponad 90%).

Ten wstępny etap badań stworzył podstawę do przeprowadzenia eksperymentów nad elektrodialitycznym odzyskiem i zateżaniem soli niklu z wód z płukania po galwanizacji (pozbawionych i zawierających dodatki organiczne). W celu uzyskania możliwie wysokiego stopnia zateżenia niklu, Doktorantka przeprowadziła pięciostopniowy proces jego zateżenia. W przypadku wód popłucznych bez dodatków organicznych, Autorka rozprawy uzyskała ok. 90% stopień odzysku jonów niklu oraz ponad 4-krotne zateżenie tych jonów w koncentracji, przy stosunkowo wysokich wartościach współczynników separacji boru (ok. 80%) i niskich wartościach współczynników separacji jonów żelaza i cynku (13-37%). Z kolei, w przypadku

wód popłucznych z dodatkami organicznymi (anionowe związki powierzchniowo-czynne), okazało się konieczne przemywanie stosu membranowego (za pomocą roztworu NaOH) po każdym stopniu zateżania, w celu usunięcia z powierzchni membran anionowymiennych zaadsorbowanych surfaktantów. Uzyskano dla tego rodzaju wód z płukania, ok. 80.-90.% stopień odzysku jonów niklu w kolejnych stopniach zateżania oraz blisko 4-krotne zateżenie tych jonów w koncentracji. Zaobserwowano przy tym wysokie wartości współczynników separacji boru (ponad 80%) oraz związków organicznych mierzonych wskaźnikiem TOC (ponad 90%). Wyniki badań pozwoliły na pozytywną ocenę elektrodializy jako metody wstępnego zateżania soli niklu: w procesie tym następuje skuteczny rozdział soli niklu od kwasu borowego i zanieczyszczeń organicznych, przy jednocześnie wysokim stopniu zateżenia tych soli w koncentracji.

Druga część badań (rozdział 4.2) dotyczyła selektywnego odzysku soli cynku z modelowej kąpieli do cynkowania zanieczyszczonej solami żelaza i miedzi. Istotę tej części badań stanowił dobór czynnika kompleksującego, który w sposób skuteczny i trwały zwiąże jony balastowe: żelaza (III) i miedzi (II), tworząc obojętne związki kompleksowe. Szczegółowe badania w tym zakresie (dotyczące m.in. udziału różnych form kompleksowych w zależności od pH roztworu) pozwoliły wybrać kwas cytrynowy jako związek tworzący obojętne elektrycznie i trwałe kompleksy z jonami żelaza, pozwalający osiągnąć najwyższe wartości współczynnika selektywności Zn/Fe. Doktorantka sprawdziła także przydatność kwasu cytrynowego do tworzenia kompleksów z jonami miedzi i wykazała, że w wyniku powstawania anionowych związków kompleksowych miedzi są one transportowane przez membrany anionowymiennie, co oznacza, że współczynnik selektywności Zn/Cu ulega obniżeniu. Podsumowaniem tej części badań są eksperymenty nad selektywnym odzyskiem soli cynku, prowadzone w optymalnych warunkach, m.in. przy użyciu membran heterogenicznych AM(H) i CM(H), w obecności kwasu cytrynowego (w stosunku molowym 3:1 mol kwasu/mol Fe(III)) i przy gęstości prądu 250 A/m². Badania wykazały przydatność elektrodializy wspomaganą reakcją kompleksowania do selektywnego odzysku soli cynku (II) z roztworów zanieczyszczonych solami żelaza (III) – stopień odzysku cynku wynosił ok. 89%, przy wysokim współczynniku separacji jonów żelaza (94%). Natomiast z powodu obniżonej wartości współczynnika separacji jonów miedzi (58%) i zwiększonego stężenia tych jonów w koncentracji, metodę tę należy uznać za nieprzydatną do odzysku soli cynku (II) z roztworów zanieczyszczonych solami żelaza (III) i miedzi (II).

Rozprawę doktorską zamykają (rozdział 5) zwięzłe wnioski wyprowadzone na podstawie wyników przeprowadzonych badań. Wnioski te są logiczne i w pełni uzasadnione.

Merytoryczna ocena rozprawy

Uważam, że podjęty przez Doktorantkę temat pracy jest wartościowy i aktualny. Cele pracy zostały wyraźnie określone, a przyjęty zakres badań pozwolił na pełną ich realizację. Autorka wykazała przydatność elektrodializy (prowadzonej w optymalnych warunkach) do odzysku i zateżnienia soli niklu z wód z płukania po galwanizacji niklowej – otrzymany koncentrat soli niklu, pozbawiony większości substancji niejonowych (kwasu borowego i surfaktantów) może być poddany dalszemu odzyskowi metalu w procesie elektrolizy. Doktorantka wykazała także przydatność elektrodializy wspomaganą reakcją kompleksowania do selektywnego odzysku soli cynku z roztworów zanieczyszczonych solami żelaza – otrzymany koncentrat soli cynku, o niskim zanieczyszczeniu solami żelaza, może być ponownie wykorzystany w procesie galwanizacji cynkowej.

Do najważniejszych osiągnięć Autorki rozprawy mogę zaliczyć:

- ✓ określenie, z wykorzystaniem metody planowania eksperymentu oraz oceny statystycznej wyników badań, parametrów o istotnym wpływie na odzysk niklu w procesie elektrodializy wód z płukania po galwanizacji niklowej,
- ✓ wykazanie przydatności elektrodializy do odzysku i zateżnienia soli niklu oraz do separacji składników niejonowych (kwasu borowego i związków powierzchniowo-czynnych) z wód z płukania po galwanizacji – stosunkowo wysokie stężenie jonów niklu w otrzymanym koncentracie powinno umożliwić dalszy odzysk niklu metodą elektrolizy,
- ✓ dobór czynnika kompleksującego tworzącego trwale i obojętne elektrycznie związki kompleksowe z jonami żelaza (III), co pozwoliło osiągnąć bardzo wysokie wartości współczynnika selektywności Zn/Fe,
- ✓ wykazanie przydatności elektrodializy wspomaganą reakcją kompleksowania (z wykorzystaniem kwasu cytrynowego) do selektywnego odzysku soli cynku (II) z roztworów zanieczyszczonych solami żelaza (III).

Na moją pozytywną opinię o recenzowanej pracy doktorskiej nie mają wpływu poniższe uwagi, z których większość ma charakter uwag redakcyjnych. Są one następujące:

1. zamiast określeń: *woda pitna* (str. 11), *ściek* (str. 19) – należy stosować określenia: *woda do picia* (lub: *woda do spożycia*) oraz *ścieki*,
2. str. 33 - zamiast zapisu: *NF znajduje zastosowanie m.in. do usuwania twardości...*, powinno być: *NF znajduje zastosowanie m.in. do obniżenia twardości...*, ponieważ twardość jest wskaźnikiem jakości wody, który ulega obniżeniu,

3. str. 35: jednostką powtarzalną w ED jest: CEM/komora diluatu/AEM/komora koncentratu – jest to *para komór* (zgodnie z: H. Strathmann, *Ion-exchange membrane separation processes*, str. 148),
4. str. 42: na rys. 12A – minimum funkcji: $R = f(1/I)$ odpowiada wartości prądu granicznego (dokładnie - jego odwrotności), a nie - granicznej gęstości prądu,
5. str. 49: na rys. 14 błędnie oznaczono elektrody w elektrodializerze – w miejscu katody powinna być anoda, zaś w miejscu anody - katoda. Wynika to z przedstawionego na rysunku kierunku ruchu anionów i kationów,
6. str. 62 - 63, tabela 11 i 12: stężenie boru powinno być opisane takim samym symbolem, jak stężenie innych składników (tj. C_B) – sam symbol B jest tutaj mylący (symbolem tym opisuje się np. barwę wody),
7. tabela 11 i 12 (i in. miejsca w tekście rozprawy): wskazane jest ujednoczenie zapisu jonów: Ni(II), Zn(II), Fe(III), zamiast występujących w licznych miejscach pracy: Ni/Ni²⁺, Zn/Zn²⁺, Fe/Fe³⁺, Cu/Cu²⁺,
8. str. 75, tabela 13: dyskusyjne jest umieszczenie parametru TOC (który jest miarą stężenia związków organicznych) w grupie składników określonych w tabeli jako *skład pierwiastkowy*; lepiej opisać tę grupę jako np. *składniki*,
9. str. 112, tabela 29 (także na str. 115, tabela 30); niezrozumiały jest zapis:
ZnO do pH = 4 (3,5),
10. str. 125, rys. 47: zapis jednostek stężenia powinien być taki, jak w tabeli 31 i w tekście pracy, tj. g/dm³ (dla cynku) oraz mg/dm³ (dla żelaza).

Podsumowanie oceny rozprawy i wnioszek o jej przyjęcie

Przedstawione powyżej uwagi nie mają wpływu na moją w pełni pozytywną, a przy tym wysoką ocenę rozprawy doktorskiej. Obszerny zakres prac badawczych umożliwił Doktorantce osiągnięcie obu cząstkowych celów pracy, tj. zbadanie przydatności elektrodializy do odzysku i zateżnienia soli niklu z wód popłucznych po nikiowaniu oraz ocenę przydatności elektrodializy wspomaganą reakcją kompleksowania do selektywnego odzysku soli cynku z roztworów zanieczyszczonych solami innych metali (żelaza i miedzi). Autorka rozprawy wykazała, że elektrodializa prowadzona w optymalnych warunkach umożliwia wysoki (ok. 90.%) odzysk soli niklu z wód popłucznych, przy wysokich współczynnikach separacji składników niejonowych (kwasu borowego i związków powierzchniowo-czynnych), przy jednocześnie wysokim stopniu zateżnienia tych soli w koncentracie. Ponadto, Doktorantka wykazała przydatność kwasu cytrynowego do tworzenia trwałych i obojętnych elektrycznie kompleksów

z jonami żelaza (III), co umożliwiło Jej dokonanie pozytywnej oceny elektrodializy wspomaganej reakcją kompleksowania do selektywnego odzysku soli cynku (II) z roztworów zanieczyszczonych solami żelaza (III). Warto także zwrócić uwagę na wartościowy element aplikacyjny rozprawy: otrzymane koncentraty soli metali, pozbawione substancji balastowych, mogą być wykorzystane (po ewentualnym dalszym zatężeniu), co stanowi dobry przykład efektywnej utylizacji odpadowych strumieni powstających w przemyśle galwanicznym.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Doroty Babilas pt. *Badania nad zastosowaniem elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali przejściowych z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego* spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy. Wnoszę zatem o przyjęcie pracy przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Mgr inż. Dorota Babilas jest osobą o znacznym i wartościowym dorobku naukowym. Jest współautorką 16. prac opublikowanych, przy czym – co warto podkreślić – w przypadku 15. prac występuje jako pierwszy współautor. 10 prac, spośród prac opublikowanych, znalazło się w wysoko notowanych periodykach z listy JCR (m.in. *Electrochimica Acta*, IF = 4,798; *Separation and Purification Technology*, IF = 3,359; *Materials Letters*, IF = 2,72; *Desalination and Water Treatment*, IF = 1,631).

W grupie prac opublikowanych, 5 publikacji jest związanych z tematem pracy doktorskiej, w tym 4 prace zostały opublikowane w czasopismach z bazy JCR (sumaryczna wartość IF wynosi 7,727). W pracach związanych tematycznie z rozprawą, **Doktorantka występuje jako pierwszy autor**. Doktorantka prezentowała także swoje prace na wielu konferencjach w kraju i za granicą (6 referatów i 18 posterów). Jest także współautorką 2. zgłoszeń patentowych.

Mając na uwadze wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej oraz znaczący dorobek naukowy Doktorantki, proszę Wysoką Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o wyróżnienia recenzowanej rozprawy doktorskiej.

