

Częstochowa, 22. 02. 2023 r.

Dr hab. inż. Ewa Wiśniowska, prof. PCz
Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych
Politechnika Częstochowska
Ul. H. Dąbrowskiego 71,
42 – 201 Częstochowa

Recenzja rozprawy doktorskiej**Mgr inż. Macieja Żolnierczyka****pt. „Modułowe oczyszczanie ścieków przemysłowych w układach zintegrowanych
z wykorzystaniem zaawansowanych procesów fizykochemicznych i biologicznych”****wykonanej w Politechnice Śląskiej****pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa Barbusińskiego****Podstawa wykonania recenzji**

Recenzja została wykonana w oparciu o uchwałę Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej z dnia 20. 10. 2022 r., a także umowę o dzieło nr 3555/UMC/RIE0-1/2022 i dostarczony egzemplarz rozprawy doktorskiej.

Charakterystyka tematyki rozprawy doktorskiej

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska zawiera wartościowe wyniki badań dotyczących oczyszczania ścieków przemysłowych w układach zintegrowanych. Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie wytycznych technologicznych dla innowacyjnych metod oczyszczania chemicznego ścieków, co stanowi bardzo wartościowy aspekt aplikacyjny. Badania zostały przeprowadzone w Politechnice Śląskiej, a potencjał wdrożeniowy przedstawionego rozwiązania został pozytywnie zaopiniowany przez Firmę Hydrofit będącą Partnerem realizowanego doktoratu wdrożeniowego. Badania przeprowadzono zarówno z wykorzystaniem ścieków syntetycznych o założonej charakterystyce, jak i ścieków rzeczywistych pochodzących z zakładu hutniczego (branża metalurgiczna) znajdującego się na terenie Unii Europejskiej.

Politechnika Częstochowska**Wydział Infrastruktury i Środowiska**

ul. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa

tel. +48 34 325 04 63, e-mail: biuro.dziekana.wiis@pcz.plwis.pcz.pl

Głównym celem, który doktorant chciał osiągnąć realizując pracę doktorską było określenie możliwości zastosowania wybranych metod fizykochemicznych (procesy pogłębionego utleniania – modyfikacja reakcji Fentona, redukcja azotanów(V) z wykorzystaniem żelaza metalicznego oraz mocznika, wytrącanie siarczanów(VI) z wykorzystaniem cementów glinowo-wapniowych) oraz ich efektywności w oczyszczaniu wybranych ścieków przemysłowych. Badania obejmowały określenie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych w układach jednostkowych (wyodrębnionych procesach) oraz, co stanowi szczególnie istotne osiągnięcie doktoranta, w połączonym ciągu technologicznym (układ zintegrowany). Doktorant przeprowadził badania optymalizacji parametrów procesowych tego układu, w tym zużycia reagentów, poprzez dobór odpowiedniej konfiguracji procesów jednostkowych. Zastosowane w pracy doktorskiej podejście charakteryzuje się bez wątpienia dużym stopniem innowacyjności. Doświadczenia laboratoryjne zostały poprawnie zaplanowane w oparciu o przegląd dostępnej literatury naukowej, z wykorzystaniem odpowiedniej do ich zakresu i zaplanowanych celów, metodyki.

Przegląd literaturowy oraz doświadczenie badawcze i praktyczne doktoranta pozwoliły na sformułowanie następujących tez pracy:

1. Możliwe jest zastosowanie zaawansowanych chemicznych metod pogłębionego utleniania zanieczyszczeń, chemicznych redukcji azotanów oraz strącania siarczanów w postaci etryngitu do efektywnego oczyszczania ścieków przemysłowych w zintegrowanym układzie technologicznym, w którym produkty, lub warunki środowiska reakcji danego procesu jednostkowego mogą być wykorzystane jako substraty lub warunki środowiska reakcji kolejnego procesu.
2. Przy zastosowaniu wymienionych w tezie nr 1 metod chemicznego oczyszczania najkorzystniejsze będzie ich połączenie w ciągu technologicznym w kolejności: modyfikacja reakcji Fentona z wykorzystaniem nadwęglanu sodu, chemiczna redukcja azotanów oraz strącanie siarczanów w postaci etryngitu.

Postawione tezy należy uznać za słuszne i sformułowane w sposób nadający się do weryfikacji na podstawie zaplanowanych prac doświadczalnych.

Jak zauważa doktorant z uwagi na różnorodność właściwości fizykochemicznych ścieków przemysłowych zastosowanie innowacyjnych, chemicznych metod oczyszczania stosowane konwencjonalne procesy jednostkowe, jak koagulacja, metody biologiczne wykorzystujące osad czynny, strącanie, czy sedymentacja częstokroć nie zapewniają wystarczającej efektywności usuwania zanieczyszczeń. Także techniki membranowe czy wykorzystanie wymiany jonowej, pomimo skuteczności usuwania zanieczyszczeń, wykazują istotne wady, jak wrażliwość na niektóre związki obecne w ściekach, a także m.in. fouling, scaling, czy cementowanie złóż. Zważywszy na powyższe wady konwencjonalnie stosowanych procesów Doktorant, zasadnie,

zapropował przeprowadzenie badań zastosowania w oczyszczaniu ścieków przemysłowych nowoczesnych, innowacyjnych procesów oczyszczania. W wyborze procesów kierował się zapewnieniem, w wyniku ich wykorzystania, zwiększonej efektywności usuwania wybranych zanieczyszczeń (związki organiczne trudno podatne na rozkład biologiczny, azotany(V), siarczany (VI)), a także selektywnością w stosunku do wybranych zanieczyszczeń (azotany, siarczany). Istotnym novum wprowadzonym przez Doktoranta jest przeprowadzenie badań poszczególnych procesów jednostkowych, ale także integracja tych procesów w układzie, w którym procesy te zostały zestawione w sposób elastyczny. W rozprawie doktorskiej, w odniesieniu do wytypowanych ścieków, Doktorant zaproponował jako optymalną, ze względu na powyżej wskazane kryteria, następującą kolejność procesów: zaawansowane utlenianie (zmodyfikowana reakcja Fentona), chemiczne utlenianie azotanów(V), chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI). Doktorant kolejność procesów dobrał na podstawie przemysłowych, zrealizowanych z niewątpliwą znajomością tematu i technik doświadczalnych badań wstępnych, oraz analizy literatury przedmiotu.

Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza jest aktualna i ciekawa, o charakterze utylitarnym. Optymalizacja oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających trudno podatne na rozkład związki organiczne i nieorganiczne stanowi nadal niedostatecznie rozwiązany problem. Podjęta przez Doktoranta tematyka rozprawy jest więc niewątpliwie bardzo istotna i z pewnością przyczynia się do rozwoju nowych technologii i układów oczyszczania ścieków przemysłowych. Doktorant wykorzystuje nowatorskie modyfikacje procesów oczyszczania ścieków, jak chociażby zastosowanie nowych źródeł nadtlenu wodoru w reakcji Fentona, czy wykorzystanie cementu glinowo-wapniowego jako źródła jonów glinu i wapnia dla przeprowadzenia procesu strącania siarczanów (VI). Przedstawiona do oceny praca ma zdecydowanie charakter nowatorski i stanowi istotny wkład w rozwój metod oczyszczania ścieków przemysłowych.

Formalna ocena pracy

Rozprawa doktorska Pand mgr inż. Macieja Żołnierczyka została napisana w formie klasycznej dysertacji. Łącznie liczy 144 strony. Składa się ze wstępu, części teoretycznej, w której Doktorant opisał wybrane metody oczyszczania ścieków przemysłowych (reakcje pogłębionego utleniania, metody usuwania azotanów(V), metody usuwania jonów siarczanowych(VI)), celu i zakresu pracy, teza pracy, metodyki badań, wyników badań (z podziałem na badania wstępne i badania procesów w układzie zintegrowanym). Doktorant zamieścił także wstępne wytyczne technologiczne dla zintegrowanego układu oczyszczania ścieków przemysłowych. W pracy Doktorant zamieścił zarówno podsumowanie poszczególnych etapów badań, jak i podsumowanie całościowe.

Doktorant zamieścił także bibliografię oraz spisy rysunków, tabel i wykresów. Praca zawiera także wstępny schemat technologiczny zintegrowanego układu oczyszczania. Do pracy dołączono także streszczenie w języku polskim oraz języku angielskim.

Cel pracy oraz tezy nie budzą zastrzeżeń, zostały sformułowane w sposób zrozumiały i precyzyjny, są weryfikowalne. Wstęp teoretyczny klarownie i w wystarczającym stopniu naświetla podejmowaną przez Doktoranta tematykę badawczą, problem badawczy, oraz pozwala na potwierdzenie nowatorskości podejścia Doktoranta do tematyki oczyszczania ścieków przemysłowych.

Praca napisana jest poprawnym językiem, w zrozumiały sposób. Treść pracy pozwala na stwierdzenie, że Doktorant bardzo dobrze poznał tematykę, którą zajął się w swoich badaniach, swobodnie porusza się zarówno w teorii, jak i zagadnieniach praktycznych. Część doświadczalna pracy wskazuje na dużą wiedzę i umiejętności Doktoranta w zakresie planowania eksperymentu badawczego i prowadzenia prac doświadczalnych. Praca została opracowana starannie pod względem edycyjnym, zawiera jedynie nieliczne błędy interpunkcyjne, czy tzw. „literówki”. Zamieszczone rysunki, wykresy i tabele są czytelne i starannie rozplanowane. Zastrzeżenia budzić może natomiast fakt, że rysunek 1 zawiera opis w języku angielskim. Jest to niezrozumiałe. Zamieszczając rysunek Doktorant powinien był dokonać przekładu zawartych w nim opisów na język polski. Podobnie niezrozumiałe jest dlaczego Doktorant zamieścił w tekście pracy skan, w języku angielskim, opisujący substancje nieorganiczne zdolne do redukcji azotanów(V) – Tabela 2. Schemat tej tabeli jest prosty i możliwe było przetłumaczenie jej treści i zamieszczenie jej w tekście rozprawy doktorskiej. Powyżej wskazane błędy nie obniżają wysokiej oceny formalnej strony pracy. Zamieszczony wykaz rysunków, tabel i wykresów jest pomocny w czytaniu pracy, w tym w szczególności części doświadczalnej.

Ocena merytoryczna pracy

Pan mgr inż. Maciej Żołnierczyk w ramach pracy doktorskiej przeprowadził dobrze przemyślane i zaplanowane badania możliwości zastosowania zaawansowanych metod fizykochemicznych oraz ich efektywności w usuwaniu trudno podatnych na rozkład zanieczyszczeń (związki organiczne charakteryzujące się niskim stosunkiem BZT₅/ChZT, azotany(V), siarczany(VI)). Zastosował modyfikację reakcji Fentona poprzez zastosowanie alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru (węglan sodu peroksyhydrat, mononadsiarczany potasu, addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem). Zastosowanie tych źródeł związane było ze zidentyfikowaniem przez Doktoranta, jako istotnego problemu ograniczającego praktyczne wykorzystanie reakcji Fentona, wymagań związanych z przechowywaniem i magazynowaniem roztworu nadtlenu

wodoru stosowanych w instalacjach przemysłowych. Innowacyjne było także wykorzystanie w procesie chemicznej redukcji azotanów(V) żelaza w postaci pierścieni, jak też zastosowanie do strącania siarczanów(VI) cementu glinowo-wapniowego.

Część badawcza została podzielona na badania wstępne efektywności poszczególnych procesów z wykorzystaniem ścieków syntetycznych otrzymanych poprzez rozpuszczenie w wodzie destylowanej wybranych związków lub soli (bulion sojowy, bulion odżywczy, glukoza, skrobia ziemniaczana, białko serwatkowe, azotan(V)potasu, siarczan(VI)potasu), oraz badania oczyszczania ścieków w układach zintegrowanych. Badania wstępne miały na celu określenie efektywności procesowej wybranych metod oczyszczania ścieków o złożonej charakterystyce chemicznej. W badaniach wyznaczone zostały najkorzystniejsze parametry technologiczne dla każdej z metod traktowanej jako odrębny proces jednostkowy, a także wyznaczona została efektywność usuwania wytypowanych zanieczyszczeń z roztworów modelowych. Badania stosowanych procesów/ metod jako indywidualnych, odrębnych układów, pozwoliły Doktorantowi na zaprojektowanie dla każdego z nich dedykowanej infrastruktury pozwalającej na optymalizację proponowanych rozwiązań, co stanowi istotną zaletę w projektowaniu procesów zintegrowanych, składających się z różnych modułów, dostosowanych do charakterystyki i zmienności składu ścieków przemysłowych, zapewniających integralność procesów i osiągnięcie maksymalnego stopnia ich optymalizacji. Sposób integracji procesów jednostkowych został starannie przemyślany. Planując go Doktorant rozważył różną kolejność badanych procesów jednostkowych.

Zintegrowane procesy zostały zestawione w sposób umożliwiający:

- uzyskanie maksymalnego stopnia optymalizacji oczyszczania w sposób, w którym żaden z zastosowanych procesów nie będzie negatywnie wpływał na efektywność procesu następującego po nim;
- możliwa będzie optymalizacja zużycia reagentów, poprzez możliwość wykorzystania produktów powstających w poprzedzającym procesie, lub ograniczenie konieczności alkalizacji/ zakwaszania/ neutralizacji ścieków;
- uwzględniony zostanie problem nieprzereagowania całości substratów w poszczególnych procesach i ich wpływu na następujące po nim kolejne moduły oczyszczania ścieków.

Podsumowując można stwierdzić, że część doświadczalna została zaplanowana w sposób poprawny, umożliwiający zweryfikowanie założonych tez pracy, jak również uzyskanie rzetelnych, wartościowych wyników badań. Sposób zaplanowania eksperymentu, jego przeprowadzenie i omówienie wyników, w tym uwzględnienie w szerokim zakresie aspektów aplikacyjnych potwierdzają, że Doktorant wykazał się nie tylko odpowiednią

wiedzą teoretyczną i w zakresie planowania eksperymentu badawczego, ale jest także dobrym inżynierem.

Słabszą stroną pracy jest dyskusja uzyskanych wyników. Doktorant z niewątpliwą znajomością tematu pomógł i zinterpretował uzyskane wyniki, jednakże omówienie to ma charakter przede wszystkim inżynierski, aplikacyjny, zawiera poprawne wnioski co do przyczyn i skutków obserwowanych podczas eksperymentu zjawisk. Omówienie wyników świadczy o dojrzałości Doktoranta do planowania, prowadzenia i interpretowania prac badawczych i rozwojowych. W omówieniu wyników niezbędne byłoby jednak w szerszym zakresie porównanie wyników, zwłaszcza eksperymentów dotyczących poszczególnych procesów jednostkowych, z wynikami uzyskanymi przez innych autorów, zwłaszcza w zakresie ich parametrów oraz efektywności. Doktorant logicznie uzasadnił uzyskane wyniki, lecz wymagana byłaby w bardziej znaczącym stopniu, teoretyczna podbudowa tych uzasadnień. Na uznanie zasługuje natomiast fakt, że Doktorant nie prowadzi nadinterpretacji uzyskanych wyników i potrafi krytycznie je ocenić.

Poniżej zamieszczam krytyczne uwagi i komentarze, co do których prosiłabym Doktoranta o wyjaśnienie, komentarz lub ustosunkowanie się. Komentarze te nie umniejszają wysokiej oceny rozprawy doktorskiej:

1. Dlaczego Doktorant wyróżnił tylko dwa rodzaje ścieków ze względu na źródło ich pochodzenia, tj. ścieki komunalne i przemysłowe, pomimo tego, że art. 16, pkt. 62 ustawy Prawo wodne definiuje także ścieki bytowe.
2. Na stronie 10 Doktorant skupia się na wyróżnieniu ścieków przemysłowych o niewielkich przepływach (małym natężeniu przepływu) wskazując, że ze względu na tę cechę po wymieszaniu ich ze ściekami bytowymi mogą być kierowane jako ścieki komunalne do miejskich oczyszczalni. W wielu przypadkach nie można się zgodzić z tym stwierdzeniem, gdyż ścieki w niewielkiej objętości zawierać mogą bardzo duże stężenia zanieczyszczeń, a więc to ładunek zanieczyszczeń, a nie natężenie przepływu będzie czynnikiem decydującym o sposobie oczyszczania ścieków.
3. Dlaczego omawiając na stronie 17 zalety i wady zastosowania odczynnika Fentona do oczyszczania ścieków przemysłowych Doktorant nie uwzględnił niskiego pH ścieków, wpływającego m.in. na korozję instalacji, jako wady procesu?
4. Czy Doktorant mógłby przedstawić dane literaturowe w odniesieniu do zastosowania procesów, nie tylko w odniesieniu do dawek, ale także wskazać, jakie efektywności usuwania analizowanych zanieczyszczeń uzyskiwali inni autorzy.
5. Czy w oznaczeniu ChZT Doktorant uwzględnił wpływ na wartość tego parametru pozostałości nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej, lub czy z jego wiedzy/

doświadczenia wynikało, że w zastosowanym reżimie prowadzenia utleniania wpływ ten był pomijalny?

6. Na podstawie jakich kryteriów, parametrów Doktorant stwierdził, że proces sedymentacji zawiesin podczas chemicznego strącania siarczanów(VI) był efektywny?
7. Zalecane byłoby w omówieniu wyników badań ilości wydzielanego nadtlenu wodoru porównanie wyników nie tylko na podstawie zestawienia zależności matematycznych (np. Tabela 4, wykres 8), ale wskazanie % stężenia nadtlenu względem dawki substancji, ewentualnie analiza (ze względu na aplikacyjny charakter badań) potencjalnych kosztów zastosowania poszczególnych źródeł nadtlenu wodoru w stosunku do efektywności wydzielania nadtlenu wodoru.

Zgłaszam także pomniejszą uwagę o charakterze edycyjnym, technicznym:

1. Doktorant w tekście pracy powołał się na ustawę Prawo wodne podając adres publikacyjny pierwotnego tekstu tego aktu prawnego. Poprawne cytowanie aktu prawnego powinno się odnosić do tekstu jednolitego; w chwili złożenia przez Doktoranta rozprawy tekstu z dnia 3 grudnia 2021 r., z późniejszymi zmianami.

Powyższe uwagi i komentarze mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wysokiej wartości naukowej i aplikacyjnej uzyskanych wyników. Największym osiągnięciem Pana mgr inż. Macieja Żołnierczyka jest przeprowadzenie badań i opracowanie wytycznych zintegrowanego układu do oczyszczania trudno podatnych na rozkład związków. Wykonane badania mają wysoki potencjał wdrożeniowy, co pozytywnie wyróżnia je na tle innych opracowań w podobnej tematyce. Praca Doktoranta stanowi istotny wkład w rozwój technologii oczyszczania ścieków przemysłowych, zarówno pod względem opracowania teoretycznego, jak i wyników badań doświadczalnych.

Wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam bardzo wysoko. W szczególności na uznanie zasługuje dojrzałość Doktoranta w planowaniu i wykonywaniu prac doświadczalnych oraz umiejętność proponowania skutecznych i efektywnych rozwiązań technicznych/ inżynierskich na podstawie uzyskanych wyników badań. Badania wykonane w ramach pracy są aktualne i odpowiadają na zapotrzebowanie rynku, co zwiększa ich potencjał wdrożeniowy. Praca jest rzetelna pod względem naukowym i wykazuje charakter aplikacyjny.

W związku z powyższym stwierdzam, że praca doktorska pana mgr inż. Macieja Żołnierczyka pt. „Modułowe oczyszczanie ścieków przemysłowych w układach

zintegrowanych z wykorzystaniem zaawansowanych procesów fizykochemicznych i biologicznych” spełnia w pełni kryteria stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U. 2022, poz. 574, z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Macieja Żołnierczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisała Ewa Wiśniowska