

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Simony Kliś**
pt. **„Zastosowanie wybranych metod utleniania chemicznego do dekoloryzacji
roztworów wodnych oraz oczyszczania modelowych ścieków włókienniczych”**

wykonanej pod kierunkiem

Promotora: prof. dr hab. inż. Krzysztofa Barbusińskiego oraz Promotora pomocniczego
dr inż. Macieja Thomasa
na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 12 lipca 2019 r. przekazana pismem RIE-BD/4/544/2018/2019 z dnia 24 lipca 2019 r. podpisanym przez Panią Prodziekan ds. Nauki i Organizacji dr hab. inż. Joannę Kalkę, prof. PŚ.

1. Ocena ogólna układu pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Simony Kliś pt. „Zastosowanie wybranych metod utleniania chemicznego do dekoloryzacji roztworów wodnych oraz oczyszczania modelowych ścieków włókienniczych” jest 183-stronicowym opracowaniem. W opracowaniu wyróżniono: 8 głównych rozdziałów, wnioski oraz streszczenia, załączniki i spis literatury. Na początku pracy znajduje się spis treści oraz wykaz skrótów. W 15-stronicowym *Wprowadzeniu* przedstawiono problem badawczy, przedmiot badań, cel i zakres pracy oraz metodologię badań. Następnie na 45 stronach zamieszczono obszerny przegląd literatury. W części dotyczącej badań własnych (pkt. 6) opisano materiał badawczy, metodyki analityczne, metodykę badań, a w punkcie 7 opisano wyniki badań technologicznych. Na zakończenie zredagowano rozdziały zatytułowane: *Dyskusja wyników, Wnioski oraz Kierunki dalszych badań*. Całość rozprawy zamyka spis literatury. W spisie tym znajduje się 256 pozycji; w tym 57% - z angielskojęzycznym tytułem. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. Zacytowano także normy, akty prawne oraz trzy współautorskie publikacje Doktorantki w tematyce związanej z badaniami opisanymi w dysertacji. Można stwierdzić, że układ pracy nie różni się zasadniczo od typowych prac doktorskich. Można było jedynie połączyć informacje umieszczone w podpunktach 1.2; 1.4; z informacjami zamieszczonymi w punkcie 6. Ułatwiałoby to czytelność pracy i pozwoliło na uniknięcie pewnych powtórek tematycznych.

2. Ocena szczegółowa rozprawy

We *Wprowadzeniu* nakreślono problem badawczy, opisano przedmiot pracy oraz podano cele i zakres pracy. I tak cele główne pracy to:

- ocena możliwości zastosowania odczynnika Fentona, jego modyfikacji z nanożelazem ($n\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) i żelazem zerowartościowym ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$), a także żelazianu(VI) potasu (K_2FeO_4) do efektywnej dekoloryzacji roztworów wodnych zawierających barwniki Acid Red 27, Acid Green 16, Reactive Black 5 oraz oczyszczania ścieków modelowych odwzorowujących ścieki z przemysłu włókienniczego;
- ustalenie czy utlenianie z wykorzystaniem technicznego żelazianu(VI) potasu (K_2FeO_4) może być konkurencyjne w stosunku do odczynnika Fentona i jego modyfikacji ($n\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$);
- ocena przydatności metody powierzchni odpowiedzi (RSM) do modelowania spadku wartości ChZT w badanych roztworach wodnych i ściekach modelowych.

Nakreślono także cele cząstkowe takie jak:

- określenie najkorzystniejszych wartości parametrów technologicznych procesu usuwania barwy (w/w barwników) z roztworów wodnych oraz ze ścieków modelowych;
- ustalenie efektów obniżenia wartości ChZT oraz stopnia detoksykacji badanych roztworów wodnych i ścieków modelowych, dla wyznaczonych najkorzystniejszych wartości parametrów technologicznych procesu ich oczyszczania;
- wyjaśnienie mechanizmów utleniania barwników azowych oraz triarylometanowych oraz ich wpływ na podatność badanych barwników na degradację metodami utleniania chemicznego;
- zastosowanie metody RSM do weryfikacji danych doświadczalnych w zakresie obniżania wartości ChZT.

Dla realizacji w/w celów przyjęto zakres pracy badawczej obejmujący:

- wyznaczenie najkorzystniejszych warunków procesu oczyszczania roztworów wodnych barwników (etap I), ścieków modelowych zawierających barwnik AG16 (etap II) oraz ścieków modelowych zawierających mieszaninę trzech barwników (etap III) z zastosowaniem w/w czterech metod utleniania;
- zaplanowanie eksperymentów przy użyciu planu centralnego kompozycyjnego, ich przeprowadzenie oraz opracowanie modeli RSM wraz z analizą statystyczną i weryfikacją doświadczalną (etap II i etap III).

Następnie zamieszczono ogólne informacje dotyczące charakterystyki barwników, ich właściwości, syntezy i zastosowania barwników w wybranych gałęziach przemysłu i gospodarstwach domowych. W następnym rozdziale opisano ścieki włókiennicze podając ich charakterystykę jakościową i ilościową w zależności od surowca oraz operacji

technologicznej. W następnej kolejności opisano metody stosowane do oczyszczania ścieków włókienniczych, wyróżniając metody mechaniczne, fizykochemiczne i chemiczne takie jak: koagulacja, adsorpcja, utlenianie, separacja membranowa oraz procesy zintegrowane. W osobnym podrozdziale podano informacje dotyczące istoty i warunków przebiegu procesów zaliczanych do metod pogłębionego utleniania AOP (chemiczne, fotochemiczne i sono-chemiczne). Ponadto opisano metodę utleniania z zastosowaniem żelazianu(VI) potasu. Osobny rozdział przeznaczono na informacje dotyczące planowania badań doświadczalnych oraz analizę wyników, modelowanie i weryfikację modelu. Zastosowanie programu komputerowego pozwala na obliczenia statystyczne, prezentację graficzną w postaci wykresów liniowych oraz wykresów przestrzennych z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi RSM.

Po zapoznaniu się z przedstawionym przeglądem danych literaturowych można stwierdzić, że wszystkie aspekty zagadnienia ściśle związanego z przedmiotem badań własnych zostały wnikliwie rozpoznane i opisane przez Doktorantkę. Przegląd literatury oparty na aktualnych, głównie zagranicznych artykułach jest wykonany i przedstawiony ze szczególną starannością. Świadczy to o dobrych predyspozycjach Autorki do zgłębiania tematu. Dokonano bowiem szczegółowej analizy dotychczasowych doniesień na podstawie szerokiego przeglądu publikacji innych naukowców dotyczących procesu utleniania oraz problemu usuwania barwników ze ścieków, a także uwzględniono 3 publikacje współautorskie dotyczące tematyki pracy.

Kolejny punkt w dysertacji Autorka przeznaczyła na przedstawienie *Metodyki badań*, chociaż ogólne informacje na ten temat zawarto wcześniej we wprowadzeniu i dlatego można było połączyć te informacje. W tym miejscu opisano metodykę analityczną stosowaną do oznaczania wskaźników jakości ścieków takich jak: pH, przewodność elektrolityczna właściwa, barwa, ChZT, resztkowy ditlenek diwodoru, absorbancja. Opisano sposób badania toksyczności ostrej roztworów barwników przed i po procesie utleniania. Dla nanożelaza oraz żelaza zerowartościowego określono wyznaczenie charakterystyki powierzchni, skład chemiczny oraz powierzchnię właściwą i objętość mikroporów żelaza zerowartościowego. Opisano materiał badawczy czyli roztwory barwników oraz ścieki modelowe, badane barwniki oraz opisano sposób prowadzenia badań technologicznych utleniania chemicznego z wykorzystaniem różnych utleniaczy.

Dużą część pracy stanowi opis wyników, gdyż zajmuje 79 stron tekstu. W pierwszym podrozdziale (7.1) zamieszczono wyniki badań wstępnych polegające na charakterystyce materiałów badawczych. Podrozdziały 7.2; 7.3 i 7.4 odpowiadają etapom badań. W pierwszej kolejności (pkt. 7.2 – etap I) opisano efektywność usunięcia poszczególnych barwników (Acid Red 27, Acid Green 16 i Reactive Black 5) z roztworów wodnych z wykorzystaniem metody utleniania odczynnikami Fentona oraz jej dwóch modyfikacji z nanożelazem

i żelazem zerowartościowym oraz metody utleniania chemicznego z zastosowaniem żelazianu(VI) potasu. Badania prowadzono dla siedmiu różnych wartości pH, sześciu stężeń ditlenku diwodoru oraz sześciu proporcji jonów Fe^{2+} do H_2O_2 . Na rysunkach przedstawiono zależności: stężenia końcowego badanych barwników od wartości pH środowiska reakcji, od stężenia ditlenku diwodoru oraz od wartości proporcji Fe^{2+} do H_2O_2 . Następnie oceniono zmiany ChZT w czasie trwania procesu (kontrolując sześciokrotnie) przy ustalonych, najkorzystniejszych warunkach w/w czynników (wartość pH, stosunek jonów Fe^{2+} do H_2O_2 oraz stężenia H_2O_2). Podano również ogólne wyniki badań zmian toksyczności roztworów podczas procesu utleniania.

W II etapie badań oczyszczano ścieki modelowe zawierające barwnik Acid Green 16. Skład tych ścieków odpowiadał ściekom włókienniczym. Również w tym przypadku badania prowadzono z zastosowaniem metod AOPs (z wykorzystaniem odczynnika Fentona, dwóch modyfikacji, tzn. z nanożelazem i żelazem zero wartościowym) oraz metody utleniania z zastosowaniem żelazianu(VI) potasu. Badania te prowadzono przy zmiennych pH, stężeniu H_2O_2 oraz stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Wyznaczone najkorzystniejsze warunki przebiegu procesu utleniania wykorzystano jako dane wejściowe do utworzenia planu eksperymentu, analizy statystycznej oraz wykreślenia wykresów powierzchni odpowiedzi RSM. Obliczenia wykonywano z wykorzystaniem programu Statistica. Zastosowano plan centralny kompozycyjny (powierzchni odpowiedzi) i wyznaczono parametry dla 16 eksperymentów dla 3 czynników niezależnych: pH, stężenia H_2O_2 i stężenia Fe^{2+} oraz zmiennej zależnej, którą było ChZT. Jako stałe przyjęto czas trwania procesu, szybkość mieszania i temperaturę. Wyniki analizy statystycznej danych przedstawiono w Załączniku w postaci arkusza ANOVA z estymatorami efektów i współczynnikami modelu dla unormowanych wartości wejściowych. Dopasowanie danych doświadczalnych do modelu sprawdzono wyznaczając współczynnik determinacji. Sporządzono wykres liniowy zależności wartości aproksymowanych od wartości obserwowanych oraz wykres Pareto, a także wykresy przestrzenne powierzchni odpowiedzi RSM. Na podstawie tych analiz wyznaczono wartości krytyczne dla aproksymowanej wartości ChZT. Każdorazowo sprawdzano też zmiany toksyczności ścieków po procesie. W podobny sposób opisano wyniki otrzymane dla każdego z reagentów chemicznych.

Trzeci etap badań opisano w punkcie 7.4. Dotyczył oczyszczania ścieków modelowych zawierających mieszaninę barwników Acid Red 27, Acid Green 16 i Reactive Black 5. Skład tych ścieków odpowiadał jakości ścieków włókienniczych. Także i w tym przypadku badania prowadzono stosując klasyczny odczynnik Fentona, a także modyfikacje procesu Fentona z wykorzystaniem nanożelaza i żelaza zerowartościowego, a także żelazianu(VI) potasu. Wyniki opisano zachowując identyczny układ dla poszczególnych utleniaczy. W badaniach analizowano stężenie poszczególnych barwników oraz poziom

barwy roztworu i wykreślono zależności tych wielkości od wartości pH środowiska reakcji, od stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz stężenia H_2O_2 . Podobnie jak dla jednego barwnika także i w przypadku mieszaniny trzech, określono plan eksperymentu i wyznaczono wielkości statystyczne a także sporządzono wykresy przestrzenne RSM. Przy wartościach krytycznych dla zmiennych niezależnych wykonano badania w celu sprawdzenia poprawności modelu. Także i w tym etapie badań dla każdego z czterech utleniaczy przyjęto identyczną kolejność opisywania wyników eksperymentów laboratoryjnych jak i obliczeń statystycznych.

W rozdziale końcowym zatytułowanym *Dyskusja wyników* na wstępie znajduje się streszczenie badań i właściwie podsumowanie. W tabeli 31 przedstawiono najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu usuwania barwników z zastosowaniem trzech metod zaliczanych do AOP oraz utleniania z wykorzystaniem żelazianu(VI) potasu oraz zmiany toksyczności roztworów poprocesowych. Te dane są głównym osiągnięciem Doktorantki uzyskanym podczas przeprowadzonych badań etapu I. Można było jedynie dodać do tabeli otrzymaną efektywność procesu dla tych ustalonych warunków, którą można wyrazić na podstawie analizowanych wskaźników jak np. zmiany wartości ChZT i barwy. W podobnym układzie tabelarycznym zestawiono wyniki badań, które prowadzono z wykorzystaniem ścieków modelowych zawierających najtrudniej (według wyników badań opisanych wcześniej) rozkładalny barwnik, jak również mieszaninę trzech barwników (etap II i III). Również i dla takich warunków podano najkorzystniejsze wartości badanych parametrów jakościowych ścieków po przeprowadzonym procesie utleniania. W tym rozdziale znajduje się także zgodna z tytułem dyskusja porównawcza wyników badań własnych z wynikami innych badaczy. Końcowe punkty rozprawy to rozdziały *Wnioski i Kierunki dalszych badań*. W pierwszym wyszczególniono wnioski odnoszące się do celów głównych oraz do celów częściowych. We wnioskach głównych Doktorantka sprecyzowała odpowiedzi na cele główne a w szczegółowych- dokładnie podała wyznaczone parametry procesowe. W drugim z w/w punktów Doktorantka sprecyzowała kierunek dalszych badań polegający na weryfikacji wyników na innych ściekach przemysłu tekstylnego z uwzględnieniem efektywności technologicznej i ekonomicznej, przebadaniu innych ścieków przemysłowych zawierających związki trudno biodegradowalne oraz dalszych badaniach związanych z implementacją technologii utleniania związków organicznych z wykorzystaniem żelazianu(VI) potasu jako metody konkurencyjnej do metod AOP.

Analizując treść pracy, opis wyników i wnioski należy stwierdzić, że cele postawione w dysertacji zostały osiągnięte i bardzo dobrze udokumentowane. Podsumowując można stwierdzić, że Doktorantka opisała wyniki badań technologicznych bardzo przejrzystie zachowując uporządkowany układ ich interpretacji odpowiadający poszczególnym etapom badań. Doktorantka dokonała opisu wyników, uzupełniając je rysunkami i tabelami. Warto podkreślić, że obszar badań wpisuje się w najnowsze trendy inżynierii środowiska w zakresie

technologii oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających barwniki. Ważnym aspektem badań były analizy toksyczności roztworów poreakcyjnych, co jest istotne przy optymalizacji procesów technologicznych. Ponadto na podkreślenie zasługuje zastosowanie metody powierzchni odpowiedzi do optymalizacji procesów utleniania oraz predykcji efektów tych procesów. Do najważniejszych osiągnięć wynikających z opisanych przez Doktorantkę badań należy:

- ocena przydatności odczynnika Fentona, jego modyfikacji z nanożelazem ($n\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) oraz żelazem zerowartościowym ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$), a także żelazianu(VI) potasu do usuwania barwników Acid Red 27, Acid Green 16, Reactive Black 5 z roztworów wodnych i ścieków modelowych imitujących ścieki z przemysłu włókienniczego;
- wyznaczenie wartości parametrów technologicznych procesu utleniania z wykorzystaniem w/w reagentów do dekoloryzacji roztworów wodnych barwników i ścieków modelowych wraz z oceną zmian wartości ChZT oraz toksyczności;
- wykazanie przydatności technicznego żelazianu(VI) potasu do utleniania barwników, który może być konkurencyjny w odniesieniu do przeanalizowanych w pracy odczynników stosowanych w procesach AOP;
- potwierdzenie, że metoda powierzchni odpowiedzi (RSM) jest dobrym narzędziem do modelowania i wyznaczania najkorzystniejszych warunków procesowych oczyszczania ścieków.

Aspektem użytecznym dysertacji są wytyczne technologiczne do oczyszczania ścieków zawierających barwniki. Elementem nowatorskim jest utlenianie z zastosowaniem żelazianu(VI) potasu jako metody alternatywnej do klasycznej metody Fentona oraz jego modyfikacji z nanożelazem ($n\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) i żelazem zerowartościowym ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$). Wyniki tych badań mogą przyczynić się do usprawnienia procesu oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających barwniki. Dlatego można stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr inż. Simony Kliś wnosi do inżynierii środowiska nie tylko elementy poznawcze, lecz także możliwości aplikacyjne, a postawione zadanie zostało potraktowane w sposób kompleksowy i wyczerpujący.

3. Uwagi edycyjne

Podkreślając profesjonalne podejście Doktorantki do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury, jak i organizacji badań a także opisu wyników, w rozprawie znalazły się nieliczne niedociągnięcia edycyjne czy nieprawidłowe sformułowania. Nie mają one jednak wpływu na moją wysoką ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- Nieprawidłowe sformułowania: „Stabilność barwników ... **jest uzależniona**”; „aktywność destabilizatorów **jest uzależniona** od ...” (str. 14); „...**jest ono uzależnione** od..” (str. 34); „drobne frakcje, które nie zostały zatrzymane na etapie mechanicznego oczyszczania **przerabia się** w komorach fermentacyjnych” (str. 37); „ ...powinno **być brane pod uwagę**” (str. 55); „...**usunięcie toksyczności...**” (str. 55); „**wartości toksyczności** (str. 73); „...**proces** usuwania barwy...”(str. 93);
- „parametrem, który bardzo często nie spełnia **normy** są zawiesiny ogólne” (str. 35);
- str. 35 – sposób cytowania – „Anielak 2002 w Przysiaś”;
- str. 57 – niepotrzebne szczegóły dotyczące oznaczania ChZT;
- str. 61 – napisano, że obliczano współczynniki korelacji, natomiast w opisie wyników podaje się współczynniki determinacji;
- różne jednostki wartości ChZT, tzn. g O₂/dm³; mg O₂/dm³; skrót TOX – powinien być wyjaśniony (tab. 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29);
- brak objaśnienia do rysunków powierzchni odpowiedzi.

4. Zagadnienia do dyskusji na obronie:

- wyjaśnić połączenia linią ciągłą punktów na rysunkach zależności przedstawionych na rys. 16-18 i analogicznych;
- ocenić czy metody przebadane w pracy mogą być stosowane do usuwania innych barwników;
- jaka jest podatność barwników na biodegradację;
- czy według otrzymanych wyników metody przebadane w pracy mogą być stosowane jako procesy jednostkowe czy konieczne/zalecane jest połączenie ich z innymi;
- ogólna szacunkowa ocena ekonomiki procesu dekoloryzacji ścieków z wykorzystaniem przebadanych metod (porównanie).

5. Wniosek końcowy

Odnosząc się do aktualnie obowiązujących przepisów prawnych (Dz.U. 2011, Nr 84 poz. 455, Dz.U. z 2015 r. poz. 249, 1767, Dz.U. 2016 poz. 882, Dz.U. z 2018 r. poz. 1669) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na podstawie analizy przekazanej do recenzji rozprawy stwierdzam, że spełnia ona w pełni warunki wymagane dla prac doktorskich. W opracowaniu potwierdzono wiedzę teoretyczną Doktorantki, a rzeczowe sprecyzowanie celu i zakresu badań, ich zaplanowanie i opis, a także wyczerpująca interpretacja wyników i ich dyskusja świadczą o dojrzałości naukowej

Doktorantki i umiejętności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zatem wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie mgr inż. Simony Kliś do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze uzyskania stopnia doktora nauk technicznych (obecnie inżynieryjno-technicznych) w dyscyplinie inżynieria środowiska (obecnie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka).

Z uwagi na wysoki poziom merytoryczny, aktualność tematu oraz aspekty aplikacyjne rozprawa doktorska mgr inż. Simony Kliś kwalifikuje się do wyróżnienia.

Manka Urbaniak