

### Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Anny Pichety-Oleś nt. „Usuwanie wybranych związków organicznych ze ścieków przemysłowych przy symultanicznym prowadzeniu sorpcji i pogłębionego utleniania”

Postępujący rozwój gospodarczy przynosi ze sobą rosnące ilości ścieków przemysłowych o z reguły niejednorodnym składzie i często wysokim stężeniu zanieczyszczeń organicznych. Istotny udział mają w tym, szybko rozwijające się w ostatnich latach gałęzie przemysłu odprowadzające w ściekach barwniki, fenole, surfaktanty. Ich oczyszczanie stwarza, więc poważne problemy natury technicznej, czy technologicznej. Poważnym zadaniem staje się obniżanie ilości trudno biodegradowalnych związków organicznych w odprowadzanych ściekach. Wykorzystywane są w tym celu różnego rodzaju metody fizykochemiczne. Jednak ze względu na dużą różnorodność zanieczyszczeń organicznych i zróżnicowanie ich właściwości często niezbędne jest łączenie różnych metod takich jak koagulacja, sorpcja, utlenianie, filtracja, biodegradacja. Proces utleniania także nie jest prowadzony z użyciem jednego rodzaju utleniacza. Coraz częściej stosuje się metody pogłębionego utleniania (AOP – Advanced Oxidation Processes). Stosowane w nich kombinacje czynników generujących rodniki  $\cdot\text{OH}$  takich jak UV obok  $\text{H}_2\text{O}_2$  czy  $\text{O}_3$ , względnie różne wersje reakcji Fentona np. foto-Fenton czy elektro-Fenton mimo dużej skuteczności nie zawsze są możliwe do zastosowania w skali przemysłowej. Także względy ekonomiczne mają tu znaczenie. Ostatnio obserwuje się zmieniający się charakter przemysłu włókienniczo-tekstylnego, farbiarskiego czy poligraficznego przejawiający się w powstawaniu większej liczby małych zakładów odprowadzających ścieki o zróżnicowanym składzie. Wymaga to poszukiwania nowych metod ich oczyszczania, względnie prostych, skutecznych i niezbyt drogich. Ciekawą propozycją wydaje się połączenie procesu AOP do utleniania związków organicznych z ich sorpcją na powierzchni sorbentu np. węgla aktywnego. Pozwala to na wiązanie produktów pośrednich degradacji. Można spodziewać się

redukcji ilości trudno biodegradowalnych związków organicznych w ściekach.

Celem recenzowanej pracy było wykazanie zależności pomiędzy fizykochemicznymi właściwościami węgla aktywnych, rodzajem czynnika utleniającego, właściwościami związków organicznych, a skutecznością ich usuwania z roztworu wodnego. Celem utylitarnym było natomiast wykazanie możliwości wykorzystania symultanicznie prowadzonego procesu sorpcji i pogłębionego utleniania do oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających barwniki i fenole. Podjęta tematyka ma, więc zarówno aspekt poznawczy, jak i spodziewane duże znaczenie praktyczne.

Autorka opiniowanej pracy doktorskiej podjęła się ambitnego zadania istotnego poszerzenia stanu wiedzy w dziedzinie unieszkodliwiania substancji organicznych z użyciem nowoczesnych metod. Zagadnienia stanowiące przedmiot pracy odznaczają się oryginalnością. Wymagały przy tym zrealizowania obszernego zakresu badań eksperymentalnych.

W liczącym 46 stron Przeglądzie literaturowym pracy poświęconym krytycznej analizie literatury przedmiotu (104 pozycje cytowane) zawartych jest pięć podrozdziałów (1.1-1.5).

W pierwszym z nich (1.1) przedstawiona jest ogólna charakterystyka ścieków włókienniczych i występujących w nich głównych zanieczyszczeń. Po omówieniu generujących je procesów kolejno scharakteryzowane są główne składniki ścieków włókienniczych: barwniki i fenole. Tematem drugiego, najobszerniejszego podrozdziału (liczącego 23 str.) jest przegląd metod oczyszczania ścieków z przemysłu włókienniczego. Kolejno omówione są najważniejsze procesy/metody: neutralizacja, koagulacja, metody biologiczne, metody membranowe, dalej dość obszernie sorpcja wraz z podaniem charakterystyki węgla aktywnych, kolejno dość szczegółowo metody pogłębionego utleniania (AOP). Na koniec w wyodrębnionym punkcie omówione jest oczyszczanie ścieków włókienniczych z uwzględnieniem Najlepszych Dostępnych Techniek (BAT). Dalszy podrozdział (1.3) poświęcony jest wykorzystaniu wybranych metod pogłębionego utleniania (AOP) do oczyszczania ścieków włókienniczych zawierających barwniki i fenole. Autorka zwróciła szczególną uwagę na strategię wyboru najlepszej technologii oczyszczania ścieków przemysłowych bio- lub niebiodegradowalnych. Podkreśliła też znaczenie skuteczności i kosztów poszczególnych procesów z grupy AOP. W kolejnym podrozdziale (1.4) omówione

jest wykorzystanie węgla aktywnych do sorpcji barwników i fenoli z roztworów wodnych jako symulacji oczyszczania ścieków. Ostatni podrozdział (1.5) stanowiący nawiązanie do obu poprzednich poświęcony jest wykorzystaniu symultanicznie prowadzonego procesu sorpcji i pogłębionego utleniania do usuwania barwników i fenoli z roztworu wodnego.

Omówione w Przeglądzie literaturowym pracy zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w pracy literatura (w tym ponad 60% pozycji z ostatnich dziesięciu lat) pozwoliła Autorce przedstawić aktualny stan wiedzy na temat unieszkodliwiania zanieczyszczeń organicznych występujących w odprowadzanych ściekach, w tym głównie barwników i fenoli, metod pogłębionego utleniania, metod opartych na sorpcji na węglach aktywnych.

Biorąc to za punkt wyjścia mgr inż. Anna Picheta-Oleś sformułowała cel i hipotezy badawcze pracy - rozdz. 2, które dobrze oddają temat pracy doktorskiej.

Ponad półtorakrotnie obszerniejsza od Przeglądu literaturowego, licząca 74 strony część badawcza pracy składa się z dwóch rozdziałów 3. Metodyka badań i 4. Wyniki badań i ich omówienie, po których następują Podsumowanie i wnioski, oraz Literatura.

W rozdziale Metodyka badań przedstawione są stosowane obiekty badań, metody ich charakteryzowania oraz metodyka prowadzenia pomiarów. Do badań wybrano trzy granulowane węgle aktywne świeże, jeden z nich zużyty (po oczyszczaniu ścieków z zakładów produkcji łożysk, lub w stacji uzdatniania wody), oba zużyte poddano regeneracji odczynnikiem Fentona. Jako barwniki do badań użyto fiolet krystaliczny i czerwień fenolową, przedstawicielem fenoli był p-chlorofenol. Czynnikiem utleniającymi były  $H_2O_2$ , odczynnik Fentona oraz  $MgO_2$ . Badania usuwania związków organicznych prowadzone były z wykorzystaniem sorpcji, utleniania i procesu symultanicznego. W rozdziale 3 str. 59 trochę niefortunnie umieszczony jest jedyny podtytuł (podpunkt?) Charakterystyka fizykochemiczna badanych węgli aktywnych. Tymczasem po charakterystyce węgli (liczba adsorpcji jodu, zdolność dechloracji, zawartość żelaza, liczba metylenowa, zawartość popiołu, zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie, kwasowo-zasadowy charakter powierzchni, pH wyciągu wodnego, wyznaczanie struktury porowatej, analiza granulometryczna) pojawia się charakterystyka ścieków, usuwanie związków organicznych itd. Brakuje odpowiednich podtytułów. Dalej następuje zasadniczy, najdłuższy (64 str.) rozdział Wyniki badań i ich omówienie. Dzieli się na 7 podrozdziałów. W pierwszym z nich (4.1) badany był wpływ rodzaju czynnika utleniającego ( $H_2O_2$ , UV,  $H_2O_2/UV$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ), jego

stężenia oraz czasu działania na degradację wybranych związków organicznych (fioletu krystalicznego, czerwieni fenolowej, p-chlorofenolu). Najskuteczniej proces przebiegał w warunkach reakcji Fentona/foto-Fentona. Podrozdział 4.2 obejmuje charakterystykę badanych węgli aktywnych (9 parametrów) oraz ocenę ich zdolności sorpcyjnych względem stosowanych związków organicznych (izotermy sorpcji obu barwników i chlorofenolu). Kolejny podrozdział 4.3 (najobszerniejszy – 18 str.) zatytułowany Badania modelowe usuwania wybranych barwników z roztworu wodnego w symultanicznym procesie sorpcji i utleniania nawiązuje do tematu ocenianej pracy doktorskiej. W badaniach były użyte oba wybrane barwniki, dwa węgle aktywne świeże, dwa regenerowane i jeden zużyty, a jako utleniacz  $H_2O_2$ . Analizowany był wpływ zmian poszczególnych czynników. Dalszy podrozdział (4.4) stanowi logiczną kontynuację omówionego wyżej. Poświęcony jest istotnemu problemowi oceny wpływu wybranych czynników utleniających na strukturę porowatą oraz chemię powierzchni stosowanych węgli aktywnych. W następnym podrozdziale (4.5) rozpatrywane są możliwości wielokrotnego wykorzystania węgla aktywnego w symultanicznym procesie sorpcji i utleniania zanieczyszczeń na przykładzie fioletu krystalicznego. Dalszy krótki podrozdział (4.6) poświęcony jest usuwaniu p-chlorofenolu z roztworu wodnego w obecności węgla aktywnego i  $H_2O_2$ . Działanie nadtlenu wodoru porównywano z odczynnikiem Fentona. I wreszcie ostatni podrozdział (4.7), tym razem odnoszący się do warunków rzeczywistych, poświęcony usuwaniu zanieczyszczeń organicznych ze ścieków włókienniczych (pochodzących z dwóch zakładów produkcyjnych) przy wykorzystaniu symultanicznego procesu sorpcji i utleniania. Stosowane były różne kombinacje węgla aktywnego i utleniaczy: sam węgiel aktywny, same utleniacze ( $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $MgO_2$ , oba czynniki użyte łącznie, w tym także z udziałem UV). Głównym narzędziem badawczym były zmiany wartości wskaźnika ChZT.

W powyższych siedmiu podrozdziałach, stanowiących zasadniczą i największą część pracy – sześćdziesiąt cztery strony, zamieszczone są i omówione wyniki przeprowadzonych badań. Autorka przedstawiła tu w sposób przejrzysty bardzo obszerny materiał eksperymentalny (31 rysunków i 50 tabel), co jest istotną zaletą pracy. Wybór obiektów badań, oraz zastosowanych metod badawczych można uznać za trafny i właściwy z punktu widzenia realizacji celu pracy.

Na podstawie przeprowadzonej interpretacji oraz analizy uzyskanych wyników Autorka sformułowała 8 szczegółowych wniosków końcowych.

Zostało stwierdzone, że zastosowanie symultanicznego procesu sorpcji i utleniania z użyciem węgla aktywnego i  $H_2O_2$  jest skuteczną metodą usuwania związków organicznych ze środowiska wodnego. W układzie węgiel aktywny -  $H_2O_2$  na jego powierzchni generowane są rodniki  $\cdot OH$  odpowiedzialne za utlenianie zaadsorbowanej substancji. O przydatności węgla w opisywanym procesie symultanicznym decydują jego właściwości sorpcyjne i katalityczne. Korzystna jest duża powierzchnia właściwa, objętość porów i liczba jodowa oraz mała wartość liczby dechloracji i charakter zasadowy. Liczba dechloracji może być dobrą miarą zdolności katalitycznych węgla aktywnego. Rodniki  $\cdot OH$  niekorzystnie wpływają na węgiel aktywny: pogarszają parametry struktury porowatej, zwiększają kwasowość powierzchni oraz powodują ubytek masy węgla i pogorszenie wytrzymałości mechanicznej. Reakcja pogłębionego utleniania związków organicznych (modelowych, jak i zawartych w ściekach) w obecności węgla aktywnego i  $H_2O_2$  przebiega wg kinetyki reakcji II rzędu. Użycie  $MgO_2$  jako źródła stopniowo uwalnianego w środowisku reakcji  $H_2O_2$  powoduje zwiększenie szybkości reakcji utleniania związków organicznych. Badania w tym zakresie niewątpliwie powinny być kontynuowane.

Wnioski z przeprowadzonych badań istotnie wzbogacają i pogłębiają wiedzę na temat metod unieszkodliwiania związków organicznych występujących w ściekach.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag. Alfabetyczny spis literatury oprócz zalet ma jedną wadę, utrudnia odszukanie w tekście pozycji wybranych ze spisu. Wydaje się, że w tekście nie ma zacytowanych pozycji [45] i [50]. Recenzentowi nie udało się ich znaleźć. We wnioskach pozycje 1 i 6 są bardzo podobne. Badane w pracy węgle aktywne nie są jednakowo traktowane, np. węgiel F-300 świeży występuje w tabeli 4.10, potem długo nie ma o nim mowy i pojawia się dopiero w tabeli 4.39 i na rys. 4.19 i 4.20. Preparat F-300S nie występuje, mimo że jest F-300R (tabela 4.10). Nie jest jasne, co jest węglem świeżym dla preparatów F-200S i F-200R. Jest o nim mowa na str. 80 (trzy zdania nad tabelą 4.10). Podane są dla niego  $S = 900 \text{ m}^2/\text{g}$  i  $L.J. = 850 \text{ mg/g}$ .

W tekście pracy występuje też pewna liczba usterek literowych. Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości.

Ogólnie można stwierdzić, że recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej, zarówno w swojej części badawczej jak i interpretacyjnej. Wybór i sposób omówienia przez Autorkę tematów zawartych w części teoretycznej (Przeglądzie literaturowym) pracy wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu. Z kolei część eksperymentalna odznacza się trafnym z punktu widzenia celów pracy wyborem

zastosowanych metod badawczych i dużą liczbą wykonanych pomiarów. Interpretacja i analiza uzyskanych wyników przynosi wiele nowych i wartościowych informacji. Rozprawa została napisana poprawnie. Na podkreślenie zasługuje szata graficzna: bardzo starannie wykonane rysunki, tabele, wzory i równania.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia całkowicie wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacznie poszerzają dotychczasowy stan wiedzy na temat metod unieszkodliwiania substancji organicznych występujących w ściekach, ich skuteczności i mechanizmów odpowiednich reakcji.

Zwracam się więc do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr inż. Anny Pichety-Oleś do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Prof. dr hab. inż. Andrzej Szymkowiak*