

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Anny Pichety-Oleś

pt.

USUWANIE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH PRZY SYMULTANICZNYM PROWADZENIU SORPCJI I POGŁĘBIONEGO UTLENIANIA

1. PODSTAWA RECENZJI

Niniejszą recenzję opracowano na podstawie uchwały Rady Wydziału Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej podjętej w dniu 03.07.2013 r. oraz pisma Pani Dziekan Tego Wydziału dr hab. Lidii Dąbek profesora nadzwyczajnego Politechniki Świętokrzyskiej z dnia 09.12.2013 r. znak ID-300/13 informującego o powołania mojej osoby na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Pichety-Oleś. Do pisma dołączony został egzemplarz rozprawy doktorskiej.

2. CHARAKTERYSTYKA PRACY I UWAGI OGÓLNE

Recenzowana praca składa się z 5 numerowanych rozdziałów, poprzedzonych spisem treści, wykazem oznaczeń oraz wstępem. Na końcu pracy zamieszczono zestawienie cytowanej w pracy literatury oraz spisy rysunków i tabel. Praca liczy 156 stron oraz zawiera 46 rysunków i 55 tabel. W tekście pracy odwoływano się do 171 pozycji piśmienniczych, opublikowanych w większości w języku angielskim po 2000 r. W pracy odwoływano się do 15 pozycji literaturowych, w których mgr inż. Anna Picheta-Oleś była współautorką, tematycznie związanych z treścią dysertacji. Świadczy to o ugruntowanej i zweryfikowanej przez krajowe środowisko naukowe wiedzy Autorki z zakresu wykorzystania sorpcji i pogłębionego utleniania do usuwania trudno biodegradowalnych związków organicznych ze ścieków przemysłowych.

W miejsce *Wykazu oznaczeń* bardziej właściwe byłoby zamieszczenie *Wykazu skrótów* (akronimów) stosowanych w tekście pracy. Zamieszczony na str. 7 wykaz nie zawiera wszystkich oznaczeń stosowanych w treści dysertacji. Autorka ponadto stosuje opis poszczególnych oznaczeń w miejscu, w którym się do nich odwołuje, co jest podyktowane

faktem, że niektóre oznaczenia, szczególnie w rozdziale 3 *Metodyka badań*, są stosowane wielokrotnie dla opisu różnych zmiennych (np. wartości m_1 , m_2 i m_3 w równaniach 3.4 i 3.5).

Rozdział 1 to, krótkie półtorastronicowe wprowadzenie w tematykę pracy. Autorka stwierdza w nim:

„Postępujący rozwój przemysłu wiąże się z powstawaniem ścieków o złożonym składzie chemicznym, charakteryzujących się obecnością substancji niebezpiecznych, kancerogennych i mutagennych. Oczyszczanie tych ścieków, pomimo dostępności szeregu licznych fizycznych, chemicznych i biologicznych metod, stanowi wciąż istotny problem, szczególnie w przypadku, gdy w ściekach obecne są substancje odporne na degradację oraz toksyczne w stosunku do mikroorganizmów... Przykładem ścieków, których oczyszczanie wciąż nastrocza wiele problemów, są ścieki pochodzące z przemysłu włókienniczo-tekstylnego, farbiarskiego i poligraficznego, zawierające w swoim składzie barwniki fenole, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, detergenty, kwasy nieorganiczne, silne utleniacze stosowane jako środki wybielające, a także kleje oraz alkalia...”

zawężając tym samym bardzo szeroki zakres tematyczny, wynikający z tytułu pracy, do ścieków powstających w zakładach włókienniczo-tekstylnych, farbiarskich i poligraficznych. Należy zauważyć, że barwniki stosowane w tych zakładach zalicza się do jednych z najbardziej uciążliwych w środowisku, ze względu na niską podatność na biodegradację pod wpływem enzymów wytwarzanych przez większość naturalnych mikroorganizmów oraz naturalnych środowiskowych czynników utleniających np. rodników utleniających powstających w procesach fotochemicznych. W środowisku wodnym barwniki osłabiają przenikanie światła, co uwidacznia się inhibicją procesów fotosyntezy. Niska podatność na biodegradację i naturalne procesy utleniania uważa się w tych zakładach za cechę pozytywną stosowanych barwników, gdyż gwarantuje to barwienie tkanin lub druk materiałów o długim czasie użytkowania bez utraty kolorów i ich intensywności. Przy barwieniu tkanin naturalnych: wełnianych, bawełnianych i jedwabnych sprawdza się wpływ zastosowanych barwników na biodeteriorację, czyli uszkodzenie materiału pod wpływem enzymów wytwarzanych przez mikroorganizmy okresowo lub w sposób ciągły zasiedlające powierzchnię materiału. Największe zdolności do niszczenia tkanin mają grzyby. Za cechę pozytywną uważa się zdolności barwników do wstrzymywania rozwoju mikroorganizmów na powierzchni barwionych materiałów. Dotyczy to również barwników stosowanych do barwienia tworzyw sztucznych.

Ograniczenie tematycznego zakresu badań do barwników uważam za uzasadnione zarówno względami technicznymi, czasowymi jak i utylitarnymi. We *Wstępie* zasygnalizowano, że ogólnym celem badań było poszukiwanie nowych lub udoskonalenie stosowanych metod oczyszczania ścieków zawierających barwniki i trudno biodegradowalnej związki organiczne z wykorzystaniem symultanicznego prowadzenia procesu sorpcji i pogłębionego utleniania. W rozdziale tym zabrakło jednak jednoznacznego określenia zakresu

tematycznego dalszych badań, który dotyczy usuwaniu wybranych barwników i związków fenolowych ze ścieków powstających w zakładach włókienniczych.

Rozdział 1 zatytułowany *Przegląd literaturowy* zawiera studium piśmiennictwa dotyczącego charakterystyki ilościowej i jakościowej ścieków powstających w zakładach włókienniczych. Autorka pracy w rozdziale 1.2 dość szeroko omówiła procesy jednostkowe stosowane w układach technologicznych oczyszczania ścieków z przemysłu włókienniczego. Dość niefortunnie w tym rozdziale wyszczególniono podrozdział trzeciego rzędu 1.2.1, gdyż poprzedzające sekcje tematyczne rozdziału 1.2 były oddzielane tytułami bez numeracji. Przedstawiony stan techniki i badań w zakresie usuwania barwników ze ścieków włókienniczych, ze szczególnym uwzględnieniem metod AOP, stanowi logiczne wprowadzenie do celu i hipotez badawczych, które zastały sformułowane w rozdziale 2.

Autorka wyodrębniła dwa cele swoich badań: cel naukowy oraz cel użyteczny. Celem naukowym badań było wykazanie wpływu węgla aktywnych na efektywność usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych przy zastosowaniu różnych czynników utleniających. Uzyskane wyniki miały być przesłanką do przeprowadzenia eksperymentów mających wykazać możliwość zastosowania opracowanej technologii do oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających barwniki i fenole. Sprawdzenie skuteczności odbarwiania ścieków technologicznych z wybranych zakładów był celem użytecznym.

Postawione przez Autorkę hipotezy ukierunkowały eksperymenty na rozpoznanie wpływu właściwości węgla aktywnych na efektywność procesu degradacji barwników przy równoczesnym zastosowaniu silnych utleniaczy. W ostatnich latach zwrócono uwagę, że węgle aktywne katalizują powstawanie rodników hydroksylowych OH^\bullet w obecności ozonu lub wody utlenionej. Zjawisko to zaowocowało powrotem w ostatnich latach badań, do znanych wcześniej, katalitycznych właściwościami węgla aktywnych. Przez dłuższy czas węgle aktywne były traktowane jako nośniki katalizatorów.

W rozdziale 3 przedstawiono metodykę badań. Po zapoznaniu się z tym rozdziałem nasuwają się następujące uwagi i spostrzeżenia:

- W warunkach prowadzenia oznaczenia ChZT dochodzi do reakcji pomiędzy wodą utlenioną a dichromianami (Talini, I., Anderson, G.K., 1992: *Interference of Hydrogen Peroxide on the Standard COD Test. Water Research*, vol. 26, no. 1, pp. 107-110). Przy obecności wody utlenionej w próbce, co mogło mieć w trakcie prowadzonych badań, należy uwzględnić poprawkę a ChZT wylicza się z zależności:

$$\text{ChZT} = \text{ChZT}_p - 0,25 C_{\text{H}_2\text{O}_2},$$

gdzie:

- | | |
|---|---|
| ChZT | rzeczywiste zapotrzebowanie chemiczne próby; |
| ChZT _p | zapotrzebowanie chemiczne próby ustalone eksperymentalnie; |
| C _{H₂O₂} | stężenie H ₂ O ₂ w próbce przed oznaczeniem ChZT. |

Przy prowadzeniu utleniania związków organicznych z wykorzystaniem reakcji Fentona należałoby również oznaczać zawartość Fe^{2+} . Przy zawartości 1 mg Fe^{2+} w próbie następuje wzrost ChZT o 0,14 mg O_2 . Resztkowe pozostałości reagentów używanych w procesach AOP, mogą istotnie wpływać na wartość ChZT. Z tego względu lepszym wskaźnikiem efektywności usuwania barwników ze ścieków jest analiza zmiany zawartości węgla organicznego lub zmiany stężeń utlenianych barwników.

- Przy prowadzeniu badań nad oddziaływaniem promieni UV skład chemiczny lub biologiczny ścieków (wód) powinno się podać czas, powierzchnię i grubość warstwy naświetlanej próby. Standardowo moc promieniowania emitowanego przez lampę UV przelicza się na dawkę promieniowania wyrażoną w J/m^2 . Informacji tych zabrakło w metodyce badań.
- Celowe byłoby w metodyce opisać zastosowane statystyczne metody użyte przy opracowywaniu wyników badań.

Rozdział 4, najobszerniejszy, liczący 64 strony stanowi zwarte przedstawienie wyników wraz z dyskusją. Rozdział ten jest napisany bardzo przejrzysto a uzyskane wyniki badań są zaprezentowane w syntetyczny sposób, co dobrze świadczy o warsztacie pisarskim doktorantki. Autorka nie uniknęła jednak błędów, głównie przy opracowaniu statystycznym wyników badań. W pracy przedstawiono w tabeli 4.1 wyniki estymacji nieliniowych kinetyk rozkładu badanych barwników pod wpływem promieniowania UV opisanych równaniem kinetyki pierwszego rzędu (równanie 4.1), a w tabeli 4.37 wyniki estymacji nieliniowych kinetyk rozkładu fioletu krystalicznego oraz czerwieni fenolowej opisanych równaniami reakcji pseudo-pierwszego rzędu (równanie 4.36) i pseudo-drugiego rzędu (równanie 4.37) Przy podawaniu wartości parametrów równań empirycznych ustalanych metodą regresji nieliniowych, powinno się podawać wartości asymptotyczne błędów standardowych tych parametrów, co pozwala ocenić ich wiarygodność statystyczną w opracowanych równaniach regresji. Oceny statystycznej zabrakło również dla parametrów regresji liniowej określonej równaniem (4.39), które w pracy jest zapisane w postaci:

$$a = 0,304 \cdot 10^{-6} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}_2} - 0,00546 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}_2} + 27,196$$

powinno się podać w postaci:

$$a = 27,196 (\pm \text{błąd estymatora}) - 0,005459696 ((\pm \text{błąd estymatora}) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}_2})$$

W rozdziale tym równania (4.10) i (4.11) (str. 81), opisujące hipotetyczne reakcje rozkładu nadtlenu wodoru na powierzchni węgla aktywnych zostały ponownie podane na

stronie (92) (równania 4.16 i 4.17). Jest to drobny błąd redakcyjny, gdyż poprawniej byłoby odwołać się na str. 92 do równań (4.10) i (4.11).

Nie budzą zastrzeżeń opracowania statystyczne wyników badań dla poszczególnych eksperymentów z wykorzystaniem analizy wariancji.

Poprawnie wykonano analizę składowych głównych PCA (*Principal Component Analysis*) właściwości fizykochemicznych użytych do badań węgla aktywnych. Analiza składowych głównych wykazała, że trzy czynniki objaśniają ponad 98% wariancji zmienności badanych cech węgla aktywnych. Można było wykorzystać wyniki wyliczonych, wartości tych trzech czynników i sporządzić wykres w trzywymiarowej przestrzeni czynnikowej, co pozwoliłoby pogrupować i sklasyfikować użyte do badań węgle aktywne.

Rozdział 5 zatytułowany jest *Podsumowanie i wnioski*. Pierwsza część, opisowa, tego rozdziału, to bardzo dobrze zredagowana polemiczna synteza uzyskanych wyników badań, w której Autorka przedstawiła również potencjalne kierunki prowadzenia prac eksperymentalnych. W drugiej części tego rozdziału, zredagowano 8 wniosków, które znajdują potwierdzenie w wynikach przeprowadzonych prac eksperymentalnych.

4. UWAGI DYSKUSYJNE

Poniżej przedstawiono uwagi dyskusyjne, na które oczekuję odpowiedzi w czasie publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

a) Na stronie 10 znajduje się akapit:

Wprowadzony do układu reakcyjnego sorbent, pozwala zarówno na zateżenie zanieczyszczeń jak i wiąże produkty pośrednie degradacji. Najkorzystniejszym sorbentem wydaje się być węgiel aktywny, który katalizuje rozkład utleniaczy takich jak ozon lub nadtlenek wodoru z utworzeniem reaktywnych rodników hydroksylowych.

W zacytowanym ustępie podano kilka zjawisk, które wpływają na szybkość usuwania z roztworów wodnych barwników. Który z tych mechanizmów może mieć hipotetycznie najważniejsze znaczenie? Czy możliwe jest kontrolowanie tych zjawisk w warunkach doświadczalnych?

b) Badania prowadzono z użyciem węgla aktywnych. Czy możliwe jest zastosowanie innych sorbentów np. naturalnych minerałów ilastych do symultanicznego prowadzenia sorpcji i pogłębionego utleniania barwników?

c) Równania (4.10) i (4.11) (str. 81) to hipotetyczny zapis reakcje rozkładu nadtlenu wodoru na powierzchni węgla aktywnych z powstawaniem rodników hydroksylowych OH^\bullet . W jaki sposób, eksperymentalnie można byłoby potwierdzić, że reakcje (4.10) i (4.11) zachodzą na powierzchni węgla aktywnych?

- d) W badaniach z wykorzystaniem reakcji Fentona stosowna siarczan żelaza(II)? Czy celowe jest jako źródło jonów Fe^{2+} zastosowanie chlorku żelaza(II)?

5. WARTOŚCI POZNAWCZE PRACY

Do wartości naukowych i aplikacyjnych pracy zaliczam:

- Wykazanie, że w oparciu o zdolność dechloracji węgla aktywnych można kwalifikować ich przydatność do symultanicznego prowadzenia sorpcji i pogłębioego utleniania z zastosowaniem wody utlenionej.
- Wykazanie, że w warunkach technicznych celowe jest oczyszczanie ścieków zawierających barwniki z zastosowaniem węgla aktywnych i pogłębioego utleniania.
- Wykazanie, że procesu utleniania barwników można skutecznie prowadzić z wykorzystaniem nadtlenu magnezu.

6. WNIOSEK KOŃCOWY

Zawarte w recenzji uwagi nie wpływają na pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Rozprawa mgr inż. Anny Pichety-Oleś pt.: „*Usuwanie wybranych związków organicznych ze ścieków przemysłowych przy symultanicznym prowadzeniu sorpcji i pogłębioego utleniania*” zawiera oryginalny materiał eksperymentalny o dużych walorach poznawczych. W pełni odpowiada ona wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim określonym w art.13 ust.1 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Anny Pichety-Oleś do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej.

Uwzględniając wartości poznawcze recenzowanej pracy, dotychczasowe osiągnięcia publikacyjne doktorantki oraz zapisy zawarte w Regulaminie przyznawania wyróżnień pracom doktorskim obowiązujące na Wydziale Inżynierii Środowiska, Geodetyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej, wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej pracy.

Wrocław, styczeń 2014 r.

