

Zabrze, 25/01/2024 r.

Prof. dr hab. inż. Jarosław Zuwała  
Z-ca Dyrektora Instytutu ds. Badań i Rozwoju

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra ZAWADZKIEGO  
pt. „Zastosowanie procesów zaawansowanego utleniania w świetle widzialnym  
do oczyszczania ścieków zawierających mikrozanieczyszczenia”

Promotor rozprawy:

prof. dr hab. Adam Smoliński / GIG-PIB

Promotor pomocniczy:

dr inż. Beata Kończak / GIG-PIB

### 1. Wprowadzenie

Podstawą formalną opracowania recenzji jest pismo z dnia 09.01.2024 r. oraz umowa o dzieło nr FA/1/1/24/A1 z dnia 12.01.2024 r. zawarta pomiędzy Głównym Instytutem Górnictwa – PIB a autorem niniejszej recenzji. Recenzja przygotowana jest w oparciu o uchwałę Rady Naukowej GIG-PIB z dnia 06 grudnia 2023 r. oraz Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742) z dnia 20 lipca 2018 r. Podstawę opracowania recenzji stanowi rozprawa doktorska stanowiąca opracowanie zwarte.

### 2. Ogólna ocena rozprawy

#### 2.1 Zakres rozprawy

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską stanowi cykl dziewięciu powiązanych tematycznie artykułów, opublikowanych w czasopismach naukowych, co zgodnie jest z Art. 187 ust. 3 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668), który stanowi, iż: „**Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej**”.

W bieżącym przypadku, przedmiotowe publikacje wyszczególnione w *Rozdziale 1* poświęcone są szerokopojętej problematyce zastosowania procesów fotokatalitycznych dla celów usuwania ze ścieków przemysłowych zanieczyszczeń, ze szczególnym uwzględnieniem barwników oraz pestycydów. Tytuł rozprawy doktorskiej odpowiada zakresowi merytorycznemu

publikacji, a jej całość dotyczy zagadnień mieszczących się w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Przedstawiona praca składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza z nich, na którą składają się rozdziały (1-9) to stanowiący 73 strony autoreferat wprowadzający do cyklu publikacji, w którym Doktorant zwięźle prezentuje cel pracy, koncepcję badań, materiały i metody badawcze a także przedstawia uzyskane wyniki oraz wyjaśnia powody, dla których tę tematykę uczynił przedmiotem swojej pracy.

W rozdziale 2 pt. *Wprowadzenie* Autor charakteryzuje problem mikrozanieczyszczeń występujących w wodach (ściekach) odprowadzanych przez przemysł. Wskazuje m.in. na ograniczenia metod stosowanych do ich oczyszczania, w tym m.in. generowanie odpadów wymagających odpowiednich urządzeń dla ich utylizacji (w przypadku procesu koagulacji), czy potrzebę stosowania dodatkowych surowców w charakterze sorbentów (w przypadku procesów sorpcji) oraz konieczność ich późniejszego zagospodarowania. Na tle tych metod wskazuje na przewagi procesów zaawansowanego utleniania z wykorzystaniem światła (fotokatalizy) i określa aspekt utylitarny pracy, jakim jest zastosowanie zaproponowanych systemów zaawansowanego utleniania jako pierwszego etapu oczyszczania ścieków przed dalszym oczyszczeniem na membranach i zastosowaniem oczyszczonej wody dla celów elektrolizy ukierunkowanej na produkcję wodoru.

Rozdział 3 obejmuje prezentację *celu pracy i koncepcji badań*, które zaplanowano dla jego realizacji. Cel naukowy pracy stanowi ocena możliwości zastosowania substancji organicznych do aktywacji katalizatorów oraz utleniaczy do zaawansowanego utleniania mikrozanieczyszczeń. W tym rozdziale Autor wskazuje na wnioski płynące z dokonanego przeglądu literatury, zgodnie z którym wyzwaniem badawczym jest uzyskanie możliwości realizacji procesu fotokatalitycznego w warunkach światła widzialnego. Nowością jaką w swojej pracy proponuje p. Piotr Zawadzki jest modyfikacja tradycyjnego katalizatora wykonanego na bazie  $\text{TiO}_2$  przy pomocy kwasów organicznych: bursztynowego i pirogronowego w celu umożliwienia jego aktywacji przy oświetleniu światłem widzialnym. W dotychczas rozpowszechnionych procesach fotokatalitycznych, w celu aktywacji utleniaczy takich jak np. nadsiarczan (PS) stosowane są przeważnie wysokoenergetyczne źródła światła. Propozycja Doktoranta polega na zastosowaniu dla celów aktywacji nietoksycznych związków takich jak glukoza czy sacharoza, właśnie w połączeniu ze światłem słonecznym, w efekcie oczekuje On m.in. wzrostu wydajności procesu i zmniejszenia jego energochłonności. Wśród elementów nowości w przedmiotowej pracy wymienić można: rozwój metody odzysku wody z zanieczyszczonych barwnikami wód zanieczyszczonych i ścieków wraz z metodą aktywacji katalizatorów i utleniaczy stosowanych w procesach fotokatalizy z utlenianiem nadsiarczanem sodu i zastosowanie nowych aktywatorów organicznych. Działania te ukierunkowano docelowo na zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych procesów fotokatalitycznych oraz finalnie opracowanie metody mogącej znaleźć zastosowanie w przygotowaniu wody służącej produkcji wodoru poprzez elektrolizę. Badania Doktorant zaplanował z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych, co odróżniać je ma od innych prac w tym zakresie, których autorzy wykorzystywali ścieki wytworzone „syntetycznie”.

Cel utylitarny pracy jest zatem jasno przedstawiony. Problem badawczy określono poprzez sformułowanie trzech pytań badawczych, jest on uściślony i skonkretyzowany. Postawiona hipoteza badawcza jest nowatorska, jasno i poprawnie sformułowana a także sprawdzalna. Przyjęty plan badań z punktu widzenia celu pracy oraz postawionej hipotezy uznają za wystarczający.

Tytuł kolejnego rozdziału, *Materiały i metody* zwiastuje jego zawartość. Jako modelowe zanieczyszczenia analizowane w pracy wskazano w nim barwniki takie jak błękit metylenowy oraz rodaminę a także pestycydy (reprezentowane przez chlorfenwinfos). Roztwory barwne przygotowano w całości na bazie wzorców, częściowo na bazie wzorców przygotowano także

roztwór ścieków przemysłowych do badań. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem stanowiska badawczego, które zaprojektowano i wykonano na bazie autorskiego projektu. Zastosowane metody i procedury badawcze zostały szczegółowo opisane.

Rozdział *Wyniki badań i dyskusja* skonstruowano w formie przewodnika zawierającego krótkie streszczenie każdej z publikacji przedmiotowego cyklu, w *Podsumowaniu* Doktorant odniósł się do postawionego celu oraz hipotezy badawczej. W załącznikach ujęto: oświadczenie o współautorstwie (dot. publikacji [9]) oraz dane bibliometryczne (IF i punktację) dla objętych cyklem pozycji a także wykaz pozostałych publikacji Autora, które nie zostały objęte zakresem rozprawy.

Publikacje przedstawione do oceny ukazały się w latach 2019-2023 w zagranicznych czasopismach naukowych o wysokim i bardzo wysokim wskaźniku wpływu (IF). Należy podkreślić, że sumaryczny IF czasopism, w których zostały opublikowane prace wchodzące w skład powyższego cyklu wynosi 27,2 co uprawnia do stwierdzenia, że zarówno jakość wykonanych badań jak i poziom naukowy Doktoranta są wysokie. Zdecydowanego podkreślenia wymaga fakt, iż w większości publikacji (8 na 9 artykułów) Autor rozprawy jest jedynym autorem. Świadczy to o istotnej umiejętności samodzielnego planowania i wykonywania często złożonych eksperymentów badawczych, obróbki uzyskanych wyników oraz przygotowywania na ich bazie wartościowych publikacji naukowych.

Kompozycja całości pracy, na którą składają się omówione powyżej rozdziały jest przejrzysta i syntetyczna. Zaprezentowane w pracy publikacje dobrano w sposób przemyślany oraz trafny. Publikacja nr 1 zawiera wyniki badań, w których wykorzystano w charakterze aktywatora organicznego glukozę i sacharozę, w celu wzbudzenia nadsiarczanu sodu w obecności światła widzialnego. W badaniach potwierdzono oczekiwany efekt wpływu zastosowania nowych aktywatorów na stopień degradacji jednego z barwników oraz skrócenie czasu reakcji. Druga z publikacji skupia się na przetestowaniu sposobu preparatyki katalizatora wytworzonego z  $\text{TiO}_2$  oraz rozważanych kwasów: bursztynowego i pirogronowego poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach i niskotemperaturowe suszenie oraz efektywności tak wytworzonego katalizatora. Potwierdzono, że katalizator przygotowany w taki sposób pozwala na rozszerzenie zakresu absorpcji promieniowania w kierunku pasma widzialnego, dla tego celu zastosowano badania spektrofotometryczne. Trzeci z artykułów obejmuje wykorzystanie wspomaganie ultradźwiękowego dla dekoloryzacji barwników o wysokich stężeniach środowiskowych. Wśród zastosowanych technik badawczych znalazły się m.in. badania kinetyki reakcji oraz analiza widma absorpcyjnych. Czwarta i piąta pozycja cyklu obejmują badania rozkładu chlorfenwinfosu zawartego w ściekach komunalnych: w pierwszej z nich potwierdzono możliwość zastosowania proponowanych dodatków a w drugiej część badawcza dotyczyła już badań mineralizacji, oceny toksyczności roztworów poprocesowych oraz istotny element jakim jest określenie energochłonności procesu. Wyniki badań realizowanych wg własnej koncepcji porównano z wynikami uzyskanymi dla zastosowanego w tym samym celu „klasycznego” katalizatora na bazie  $\text{TiO}_2$  oświetlonego promieniowaniem UV. Wykazano kilkakrotnie niższe zapotrzebowanie na energię w porównaniu do wariantu odniesienia.

Szósta i siódma publikacja mają charakter przeglądowy, prezentując obecną wiedzę z zakresu zastosowania organicznych promotorów przy świetle widzialnym. Szczególnie druga z prac jest bardzo obszerna, powołano się w niej na 221 odnośników literaturowych, w tym siedem prac własnych Autora. Ósma z cyklu publikacji dotyczy oceny możliwości degradacji barwników występujących w mieszaninach wieloskładnikowych, na przykładzie roztworu zawierającego błękit metylenowy oraz rodaminę. Autor odnosi się do wyników uzyskanych przez innych badaczy, m.in. stosujących metody elektrochemiczne czy fotokatalizę z wykorzystaniem UV-LED. Wskazuje na bardzo korzystne efekty własnego rozwiązania oraz towarzyszącą im niską energochłonność.

Ostatnia z publikacji cyklu (nr 9) nawiązuje do możliwości wykorzystania oczyszczonej z zanieczyszczeń wody w procesach elektrolizy, prezentując proces wyboru optymalnego systemu podczyszczania oczyszczonych ścieków komunalnych z wykorzystaniem procesów membranowych integrowanych z procesami fotokatalitycznymi. Zawarto w niej wyniki modelowania całego układu technologicznego, bazującego na ściekach komunalnych jako surowcu wejściowym.

Należy podkreślić, iż ujęte w cykl publikacji artykuły są bardzo obszerne, a zastosowane w nich zróżnicowane metody i techniki badawcze, często bardzo nowoczesne, uzupełnione wnikliwą dyskusją wyników badań potwierdzają wysokie umiejętności naukowe Doktoranta.

Ponieważ przedstawione w cyklu publikacji pozycje ukazały się w renomowanych międzynarodowych periodykach naukowych, sądzę że ich szczegółowa krytyczna analiza jest w tym przypadku nieuzasadniona. Manuskrypty kierowane do publikacji w czasopiśmie o tak wysokiej randze poddawane są szczegółowej analizie na poziomie wydawniczym (przez Wydawcę), a następnie zanonimizowanemu procesowi recenzji, w którym bierze udział kilku niezależnych recenzentów. Dokonują oni zwyczajowo bardzo krytycznej oceny przedłożonego materiału co ma na celu wychwycenie błędów i niedociągnięć, aby je przed publikacją finalnej wersji autor miał szansę poprawić czy usunąć. Można zatem założyć, iż stanowiący zawartość poszczególnych publikacji materiał był już poddany szczegółowej analizie i weryfikacji merytorycznej.

Podsumowując powyższe, stwierdzam że przedstawiony cykl publikacji został dobrany prawidłowo, przez co całościowy zakres pracy opisanej w poszczególnych pozycjach jest spójny i wyczerpujący.

## **2.2 Ocena prawidłowości wyboru tematu**

W pracy doktorskiej skupiono się na doskonaleniu procesu oczyszczania ścieków i zanieczyszczonych barwnikami oraz pestycydami wód z wykorzystaniem fotokatalizy. Zarówno klasyczny proces fotokatalizy (wykorzystującej katalizator na bazie  $\text{TiO}_2$ ) jak również procesy, w których katalizator jest modyfikowany za pomocą różnych związków chemicznych pozostają wciąż w polu zainteresowań badawczy krajowych i zagranicznych. Dodatkowo, zarówno z punktu widzenia perspektyw stojących przed gospodarką o zamkniętym obiegu (której elementem jest odzysk wody ze ścieków i wód zanieczyszczonych) jak również z punktu widzenia rosnącego zapotrzebowania na wodę zasilającą elektrolizery produkujące wodór, problematyka którą w swej pracy zajął się p. Piotr Zawadzki cieszy i cieszyć się będzie wciąż dużym zainteresowaniem nie tylko naukowców ale i praktyków. Biorąc to pod uwagę należy stwierdzić, że przedmiot rozważań został wybrany prawidłowo i ma on znaczącą perspektywę zarówno badawczą jak i wdrożeniową.

## **2.3 Prawidłowość rozważań, uzyskanych wyników i wniosków oraz uwagi krytyczne**

Treść rozprawy dowodzi, że Doktorant bardzo dobrze znajduje się w przedmiotowej problematyce. Nie stwierdzam w tym zakresie żadnych uchybień i oceniam Jego znajomość przedmiotu zagadnienia - w tym przygotowanie zawodowe i naukowe – bardzo pozytywnie.

Przyczynę do podjęcia pogłębionej dyskusji naukowej stanowią natomiast zagadnienia, które zamieszczam poniżej, z prośbą o odniesienie się do nich w trakcie obrony pracy:

- 1) czy ścieki „rzeczywiste”, które były zgodnie z intencją Autora dla celów badań „wzbogacone” dodatkowym wzorcem zanieczyszczenia, które nie było w nich pierwotnie obecne (str. 25) można faktycznie uznać za rzeczywiste?
- 2) czy wartość zużycia energii elektrycznej podczas dekoloryzacji barwników i pestycydu oszacowana na podstawie zależności (10) odpowiada całkowitemu zużyciu energii

związanemu z badanym procesem? W szczególności, czy ta wartość ta obejmuje całkowite zużycie energii przez wszystkie elementy stanowiska badawczego (rys. 1, str. 27) – w tym mieszadło magnetyczne?

- 3) w oznaczeniu wzoru (11) na str. 31 określenie zmiennej  $P$  jako „mocy elektrycznej lampy” w miejsce „mocy elektrycznej pobieranej przez lampę” byłoby bardziej poprawne.
- 4) autorzy publikacji „*Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania*” (2016; Chemical Physics Letters, 429(4-6), 606-610; Yan Xiaoli; Ohno Teruhisa; Nishijima Kazumoto; Abe Ryu; Ohtani Bunsho) wskazują na ograniczenia związane z zastosowaniem barwników (w tym błękitu metylenowego). Proszę o skomentowanie tych wątpliwości w kontekście prowadzenia własnych eksperymentów badawczych właśnie z wykorzystaniem błękitu metylenowego jako substancji odniesienia;
- 5) zastosowanie źródeł światła bazujących na technologii LED cechuje się niższą energochłonnością w porównaniu do „klasycznego” oświetlenia. Wprawdzie Autor odnosi się do porównania uzyskanych przez siebie wyników do procesów wykorzystujących m.in. LED-y (str. 45) ale jedynie w odniesieniu do oczyszczania mieszanin wielobarwnych. Czy uzyskane w tym wariacie wnioski (dotyczące znacznego zmniejszenia energochłonności) można rozszerzyć na inne badane warianty, w których zastosowanie LED także byłoby możliwe?
- 6) jakie wyzwania stoją zdaniem Autora przed dalszym rozwojem badanych procesów oraz ich praktycznym wdrożeniem, co wiąże się z podnoszeniem poziomu gotowości technologicznej, w tym dyspozycyjności instalacji przemysłowej?
- 7) czy można oszacować długoterminową wydajność i energochłonność procesu realizowanego wg własnych założeń i koncepcji Doktoranta, m.in. w kontekście redukcji spadku skuteczności działania katalizatora oraz prawdopodobnego, konsekwentnego wzrostu energochłonności procesu wiążącego się ze wzrostem czasu potrzebnego na oczyszczenie ścieków/wód zabarwionych?

### 3. Wnioski końcowe

Planując i realizując bardzo szeroki zakres badań eksperymentalnych i analitycznych uzyskał całościowy materiał służący ocenie możliwości zastosowania nowych rozwiązań dla procesu fotokatalitycznego oczyszczania ścieków i wód zanieczyszczonych.

Zakres zrealizowanych prac stanowi Jego oryginalny dorobek a wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy dostarczają oprócz zasygnalizowania elementów naukowych ważnych wniosków użytecznych, są one przez to cenne z praktycznego punktu widzenia.

Podsumowując powyższe, stwierdzam co następuje:

- 1) Na podstawie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej, biorąc pod uwagę przedstawione wcześniej uwagi i spostrzeżenia stwierdzam, że przedstawiona przez Pana mgr inż. Piotra Zawadzkiego rozprawa pt. „*Zastosowanie procesów zaawansowanego utleniania w świetle widzialnym do oczyszczania ścieków zawierających mikrozanieczyszczenia*” spełnia w całości określone w Art. 13.1 przywołanej w pkt. 1 Ustawy warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim.
- 2) Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie naukowej inżynieria środowiska,



górnictwo i energetyka; dowodzi także Jego umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, w tym planowania i realizacji bardzo szerokiego zakresu badań eksperymentalnych, dyskusji oraz interpretacji uzyskanych wyników.

- 3) Praca posiada bardzo wartościowe aspekty użytkowe, osiągnięte wyniki mogą być przydatne oraz dalej rozwijane dla celów zastosowań w sektorze inżynierii środowiska i gospodarki wodami.

**Wobec powyższych faktów wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej GIG-PIB o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Zawadzkiego do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.**

**Dodatkowo, wnoszę o uznanie rozprawy za wyróżniającą się, przy następującym uzasadnieniu:**

- praca posiada bardzo wartościowe elementy nowości naukowej i ma charakter użytkowy;
- zakres przeprowadzonych badań jest bardzo kompleksowy, uzyskane wyniki są bardzo obszerne i merytorycznie zróżnicowane;
- łączny współczynnik oddziaływania 9-ciu publikacji objętych zakresem cyklu publikacji jest wysoki i wynosi 27,2;
- analiza całościowa dorobku (łącznie z przedstawionymi w pracy publikacjami nieobjętymi zakresem przedmiotowego cyklu) wskazuje na wyjątkową na tym etapie rozwoju naukowego samodzielność naukowo – badawczą i publikacyjną Doktoranta;

**ponadto:**

- Doktorant może pochwalić się wskaźnikiem Indeksu Hirsch'a na poziomie 6, co jest wartością bardzo korzystną dla osoby zwyczajowo ubiegającej się o stopień doktora;
- liczba publikacji, których Doktorant jest autorem i indeksowanych w bazie WoS przekracza na dzień sporządzenia recenzji 16 co jest wartością wysoką dla osoby na tym etapie kariery naukowej;
- sumaryczna liczba cytowań wszystkich indeksowanych publikacji, których Doktorant jest autorem czy współautorem przekracza 80, co także zasługuje na bardzo podkreślenie i uznanie;
- w ponad 40% publikacji wszystkich publikacji ujętych w bazie W-o-S Doktorant jest pierwszym a w przypadku ponad 45% jedynym autorem.