

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ mgr inż. Macieja Thomasa**

pt.: „Optymalizacja procesu usuwania wybranych metali ciężkich oraz związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych”

Recenzowana rozprawa doktorska została wykonana w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Barbara Białecka, a promotorem pomocniczym dr inż. Dariusz Zdebik.

### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Podstawą opracowania recenzji było pismo nr NSR/155/2016 Naczelnego Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach z dnia 5 lipca 2016 roku w związku z powołaniem mnie przez Radę Naukową GIG na recenzenta pracy doktorskiej Pana mgr inż. Macieja Thomasa.

### **2. Zasadność podjęcia tematu pracy doktorskiej**

W zakładach produkujących obwody drukowane, w procesach chemicznych i fotochemicznych powstają ścieki, które ze względu na rodzaj zawartych w nich zanieczyszczeń nie mogą być bezpośrednio odprowadzane do kanalizacji miejskiej lub do oczyszczalni biologicznych, z powodu ryzyka zahamowania aktywności biocenozy osadu czynnego, w związku z obecnością jonów miedzi(II), niklu(II) i cyny(II) oraz możliwym negatywnym wpływem na funkcjonowanie systemów kanalizacyjnych. W zakładach tych powstają głównie dwa rodzaje ścieków: kwaśno-alkaliczne zawierające znaczne stężenia jonów miedzi(II), niklu(II) i cyny(II) oraz ścieki alkaliczne zawierające wodorotlenek sodu, węglan sodu, rozpuszczone fotopolimery i farby, których obecność w ściekach powoduje, że charakteryzują się wysoką wartością ChZT. Ścieki te dodatkowo zawierają jony miedzi(II).

Usuwanie ze ścieków kwaśno–alkalicznych jonów miedzi(II), niklu(II) i cyny(II) w oczyszczalniach zakładowych jest często nieskuteczne ze względu na obecność w tych ściekach związków kompleksujących, które utrudniają ilościowe strącanie metali ciężkich. Zastosowanie do oczyszczania tego rodzaju ścieków, klasycznych metod polegających na użyciu wodorotlenku sodu, wodorotlenku wapnia, koagulantów na bazie związków żelaza oraz flokulantów o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i ładunku jest zwykle niewystarczające. Zasadniczy problem związany jest z usuwaniem kompleksowych związków metali i wymaga zastosowania bardziej zaawansowanych procesów niż alkalizacja ścieków. Z kolei podstawową trudnością w oczyszczaniu ścieków alkalicznych jest konieczność jednoczesnego usunięcia zarówno związków organicznych (duże ilości rozpuszczalnych fotopolimerów), jak i jonów miedzi(II). Bezpośrednie mieszanie ścieków kwaśno–alkalicznych z alkalicznymi nie jest możliwe, z uwagi za występujące zakłócenia w strącaniu metali oraz trudności uzyskania efektywnej koagulacji i flokulacji powstałych osadów.

W swojej rozprawie Doktorant podjął się opracowania technologii strącania wolnych i skompleksowanych metali ciężkich oraz związków organicznych ze ścieków kwaśno–alkalicznych oraz ścieków alkalicznych pochodzących z produkcji obwodów drukowanych, przy czym do usuwania metali ciężkich zastosowano tritowęglan sodu, natomiast usuwanie związków organicznych prowadzono przy wykorzystaniu metod pogłębionego utleniania.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania należy uznać, że **wybór tematyki i zakresu pracy doktorskiej jest aktualny i w pełni uzasadniony.**

### **3. Zakres pracy doktorskiej**

Przedstawiona do recenzji rozprawa obejmuje 187 stron łącznie z bibliografią, streszczeniami oraz spisami tabel, rysunków i załączników. Dodatkowo zamieszczono 2 załączniki o objętości 20 stron. Praca składa się z 3 głównych rozdziałów oznaczonych cyframi rzymskimi (wprowadzenie, rozeznanie literaturowe, badania własne) obejmujących 9 zasadniczych rozdziałów oznaczonych cyframi arabskimi (nie wliczając w to bibliografii, streszczeń oraz załączników). Bibliografia obejmuje 224 pozycje z czego 54% stanowią pozycje w języku angielskim. Ponad 27% przytoczonej literatury to publikacje z ostatnich 5 lat. Praca zawiera 63 rysunki,

schematy i wykresy oraz 53 tabele. Elementy te w logiczny sposób powiązane są z prezentowanymi treściami.

Wspomniane wcześniej 3 rozdziały główne (oznaczone cyframi rzymskimi) nie zostały niestety uwzględnione w spisie treści, a jedynie rozdziały zasadnicze, co powoduje pewnego rodzaju trudność w przedstawieniu zakresu pracy, a szczególnie zawartości poszczególnych rozdziałów. Dlatego poniżej recenzent krótko scharakteryzował rozdziały zasadnicze, oznaczone cyframi arabskimi.

Rozdział 1 obejmuje rozbudowany wstęp, w którym sformułowano problem badawczy, przedstawiono cele i tezę pracy, przedmiot pracy oraz przyjętą metodologię badań. Jako główny cel pracy przyjęto zaprojektowanie i weryfikację rozwiązań technologicznych umożliwiających usuwanie jonów metali ciężkich oraz związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych przy zastosowaniu tritiowęglanu sodu oraz metod pogłębionego utleniania. Następnie przedstawiono 4 cele prowadzenia badań naukowych oraz 5 celów użytecznych. Na podstawie przedstawionych rozważań i przyjętych celów sformułowano tezę pracy doktorskiej: **„Istnieje możliwość usuwania jonów metali ciężkich oraz związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych przy zastosowaniu tritiowęglanu sodu oraz metod pogłębionego utleniania”**.

W rozdziałach 2, 3 i 4 scharakteryzowano proces produkcji obwodów drukowanych, wskazano źródła występowania miedzi, niklu i cyny w przyrodzie, wodzie i ściekach, podano ich charakterystykę toksykologiczną oraz przedstawiono aktualnie stosowane metody usuwania tych metali ze ścieków. Przedstawiono też charakterystykę i metody oczyszczania ścieków z produkcji obwodów drukowanych. Opisano także charakterystykę tritiowęglanu sodu z uwzględnieniem metod syntezy oraz właściwości fizykochemicznych. Ponadto przedstawiono metodykę planowania eksperymentów oraz metodę powierzchni odpowiedzi, jako narzędzia optymalizacji procesów oczyszczania ścieków.

Rozdział 5 obejmuje podsumowanie badań literaturowych, w którym wskazano na wady i zalety dotychczasowych rozwiązań oraz przedstawiono uzasadnienie podjęcia badań i konieczności opracowania alternatywnych rozwiązań w zakresie oczyszczania ścieków z produkcji obwodów drukowanych.

W rozdziale 6 opisano szczegółowo metodykę badań w skali laboratoryjnej i przemysłowej z uwzględnieniem badań wstępnych (laboratoryjne próby oczyszczania ścieków kwaśno-alkalicznych i alkalicznych), badań warunków strącania jonów miedzi(II), niklu(II) i cyny(II) z roztworów modelowych oraz ścieków rzeczywistych, a także badań ścieków alkalicznych z zastosowaniem zakwaszania oraz metod pogłębionego utleniania.

W rozdziale 7 w obszerny sposób przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych oraz w skali przemysłowej. Zaprezentowano rezultaty opracowania rozwiązań technologicznych, umożliwiających usuwanie jonów metali ciężkich oraz związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych przy zastosowaniu tritiowęglanu sodu oraz metod pogłębionego utleniania. Rozdział ten obejmuje wstępne badania laboratoryjne ścieków modelowych (przygotowanych w laboratorium) oraz ścieków surowych pochodzących z zakładów produkcyjnych, prezentuje wyniki badań ścieków poddanych w skali laboratoryjnej procesom oczyszczania stosowanym w przemyśle oraz przedstawia wyniki badań w kontekście podjętego monitoringu wybranej oczyszczalni ścieków. Ponadto, w rozdziale tym przedstawiono wyniki strącania jonów miedzi(II), niklu(II) i cyny(II) ze ścieków modelowych o różnym pH oraz zawierających zróżnicowane stężenia wybranych związków kompleksujących. Przedstawiono też wyniki badań skuteczności różnych związków lub układów utleniających w kontekście oczyszczania ścieków alkalicznych charakteryzujących się wysoką wartością ChZT.

W kolejnym rozdziale 8, na podstawie przeprowadzonych badań modelowych oraz doświadczalnych w skali laboratoryjnej i przemysłowej, przedstawiono opracowane założenia technologii usuwania metali ciężkich i związków organicznych w postaci algorytmu postępowania przy oczyszczaniu ścieków alkalicznych z zastosowaniem połączonych metod zakwaszania i reakcji UV-Fentona (jako pierwszy etap oczyszczania), a następnie po połączeniu podczyszczonych ścieków alkalicznych ze ściekami kwaśno-alkalicznymi z zastosowaniem koagulacji, alkalizacji oraz tritiowęglanu sodu do strącania jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Sn}^{2+}$  (drugi etap oczyszczania).

Na podstawie uzyskanych wyników badań, w rozdziale 9 przedstawiono podsumowanie, wnioski (ogólne, szczegółowe i aplikacyjne), a także elementy do doskonalenia. Recenzent pragnie zwrócić uwagę, że przedstawione wnioski

aplikacyjne i sformułowane elementy do doskonalenia pokazują, że Doktorant ma wizję dalszych badań i świadomość, że zakres przeprowadzonych doświadczeń w ramach doktoratu nie wyczerpuje w pełni analizowanego problemu. Należy stwierdzić, że tego typu podejście w pracach doktorskich nie jest normą, co tym bardziej pozytywnie świadczy o zaangażowaniu Doktoranta w zakres badań oraz dogłębne zrozumienie realizowanego tematu.

#### **4. Podstawowe osiągnięcia badawcze**

Za podstawowe merytoryczne osiągnięcia badawcze pracy doktorskiej należy uznać:

1. Opracowanie innowacyjnego dwustopniowego procesu technologicznego umożliwiającego usuwanie metali ciężkich i związków organicznych ze ścieków z produkcji obwodów drukowanych przy użyciu tritiowęgłanu sodu, oraz kombinacji połączonych metod zakwaszania i reakcji UV-Fentona.
2. Wykorzystanie metody powierzchni odpowiedzi do modelowania i optymalizacji procesu usuwania metali ciężkich oraz związków organicznych ze ścieków z produkcji obwodów drukowanych.
3. Opracowanie algorytmów postępowania dla operatorów oczyszczalni ścieków pomocnych przy wdrażaniu w skali przemysłowej proponowanych rozwiązań kompleksowego oczyszczania badanych ścieków.

#### **5. Uwagi krytyczne i szczegółowe**

Recenzowana praca jest nie tylko wartościowa merytorycznie, ale także starannie opracowana pod kątem edytorskim. Znaleziono usterki redakcyjne występują w stosunkowo niedużej ilości, co dobrze świadczy o zaangażowaniu Doktoranta także w tę sferę pisania rozprawy doktorskiej. Poniżej wymieniono drobne uwagi krytyczne i usterki zauważone w pracy.

1. Zdaniem recenzenta wnioski ogólne na stronie 168 są zbędne, gdyż nie wnoszą nic istotnego do pracy. Są to informacje ogólne (a nie wnioski), znane każdemu fachowcowi zajmującemu się problemami oczyszczania ścieków, w szczególności ścieków przemysłowych.

2. W pracy dosyć ogólnikowo i zbyt skrótowo potraktowano opis badań dotyczących zastosowania alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru do podczyszczania ścieków alkalicznych w reakcji Fentona.
3. We wnioskach szczegółowych nie podano najkorzystniejszych wartości parametrów reakcji Fentona. Ostatni z wniosków szczegółowych jest zbyt ogólnikowy.
4. Wzory strukturalne na rysunkach 6, 7 i 13 (strona 31, 32, 44) są mało czytelne.
5. Cytowanie kilku pozycji literaturowych w jednym miejscu powinno być w ramach jednego nawiasu kwadratowego, a nie każdy numer w osobnym nawiasie. Ponadto przy cytowaniu kilku pozycji literaturowych powinno się podawać je w kolejności od najmniejszego numeru do największego, a nie w sposób przypadkowy (np. str. 22, 23, 24, 159, 161).
6. Tam gdzie jest to możliwe nie należy wstawiać jednej tabeli na dwóch stronach tylko zamieszczać tabele na jednej stronie (patrz np. tabele 1, 9, 19, 28).
7. Doktorant stosuje zbyt długie nazwy niektórych podrozdziałów.
8. Na stronie 49 (ostatni wiersz) powinno być „chemicznego zapotrzebowania tlenu”, a nie „chemicznego zapotrzebowania tlenku”.
9. Na stronie 66 (15 wiersz od dołu) jest „...odczynnika Fentona **z** kombinacji z UV...”, a powinno być „...odczynnika Fentona **w** kombinacji z UV...”.
10. Na stronie 50 (10 wiersz od góry) tłumaczenie nazwy *Wet Air Oxidation* powinno brzmieć „mokre utlenianie powietrzem” a nie „zastosowanie powietrza na mokro”.
11. Na stronie 155 (23 wiersz od dołu) jest „...w Tab. 42...”, a powinno być „...w Tab. 53...”.
12. Na stronie 155 w podpisie tabeli 53 nie uwzględniono wszystkich procesów odnośnie których zaprezentowano wyniki końcowych wartości ChZT.
13. W pracy brakuje na początku spisu najważniejszych oznaczeń.

14. Autor nie jest konsekwentny w nazewnictwie  $H_2O_2$ ,  $CaO_2$  i  $MgO_2$  (odpowiednio: ditlenek diwodoru, nadtlenuk wapnia, nadtlenuk magnezu).

15. Nie naleŹy rozpoczynać kolejnych podrozdziałów na samym końcu strony (np. str. 136). NaleŹy „przerzucić” początek podrozdziału na kolejną stronę.

Przytoczone uwagi powinny być uwzględnione przy przygotowywaniu publikacji zawierających wyniki pracy. Mam także nadzieję, Źe pomogą Doktorantowi w planowaniu i realizacji dalszych badań własnych.

## 6. Zagadnienia wymagające wyjaśnienia

PoniŹej przytaczam pytania, na które będe oczekiwał odpowiedzi:

1. Proszę o krótką analizę i ustosunkowanie się do następującej wątpliwości recenzenta. W opracowanym algorytmie podczyszczania ścieków alkalicznych założono obniŹenie wartości ChZT do poniŹej  $100 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  i zastosowanie procesu UV-Fentona. Skąd przyjęta wartość graniczna ChZT i czy nie naleŹałoby stworzyć dwie wersje algorytmu w zależności od sposobu odprowadzania ścieków oczyszczonych – do kanalizacji lub do wód powierzchniowych. Czy w kaŹdym z tych przypadków naleŹałoby zastosować reakcję UV-Fentona, patrząc z punktu widzenia kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych?
2. Podczas stosowania modyfikacji reakcji Fentona z alternatywnymi Źródłami nadtlenuku wodoru do podczyszczania ścieków alkalicznych uwzględniano takie ilości  $CaO_2$ ,  $MgO_2$  i  $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$ , z których uwalniała się równowaŹna ilość  $H_2O_2$ , jak w klasycznej reakcji Fentona. Dlaczego nie wykonano testów sprawdzających jaka rzeczywista ilość  $H_2O_2$  uwalnia się z tych reagentów dla określonych ich stęŹeń i zastosowanej wartości pH?
3. Na stronie 86 podano zakresy wartości parametrów klasycznego odczynnika Fentona (czas reakcji, stęŹenie  $H_2O_2$  i  $Fe^{2+}$ , wartość pH) przyjęte podczas optymalizacji do podczyszczania ścieków alkalicznych. Na jakiej podstawie Doktorant przyjął zakresy wartości tych parametrów?

## 7. Podsumowanie i wniosek końcowy

Z całym przekonaniem stwierdzam, że pomimo wyżej wymienionych uwag krytycznych i zagadnień wymagających wyjaśnienia, oceniana rozprawa doktorska wnosi nowe elementy poznawcze w zakresie oczyszczania ścieków przemysłowych i posiada wysoki poziom merytoryczny. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, pokazuje znaczną, ogólną wiedzę Doktoranta, a także umiejętność prowadzenia przez Niego badań naukowych, opracowywania wyników i wyciągania wniosków. Uważam też, że praca obejmuje aktualną i ważną tematykę naukową, a uzyskane wyniki dają solidną podstawę do dalszych ciekawych badań.

Podsumowując ocenę przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że spełnia ona w pełni wymagania zawarte w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U.2003 nr 65 poz. 595)* wraz z późniejszymi zmianami. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Macieja Thomasa do publicznej obrony przed Radą Naukową Głównego Instytutu Górnicztwa.

Jednocześnie doceniając wysoki poziom merytoryczny oraz zawarte w rozprawie nowe elementy poznawcze, a także estetykę i staranność edytorską stwierdzam, że w mojej ocenie **praca ta zasługuje na wyróżnienie.**

