

## **Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dominika Mroczo**

### **pt.: „Zwiększenie efektywności technologicznej usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń w wody”, wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Izabeli Zimoch i przedstawionej Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej**

Podstawą formalną opracowania niniejszej opinii jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej, Prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina, z dnia 18 października 2021 r., o powołaniu mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim Pana mgr inż. Dominika Mroczo.

Problematyka zanieczyszczania środowiska naturalnego nadmierną ilością mikrozanieczyszczeń, zwłaszcza organicznych, jest od wielu lat aktualna w badaniach nad czystością środowiska naturalnego. Następstwem tego jest pogorszenie się jakości wód podziemnych i powierzchniowych, co niekorzystnie wpływa na ekosystemy wodne, a w konsekwencji na człowieka. W Unii Europejskiej kwestia gospodarki wodnej jest regulowana przez Ramową Dyrektywę Wodną, która definiuje pojęcie substancji priorytetowych oraz substancji niebezpiecznych oraz określa stężenia dopuszczalne po ich wyeliminowaniu. Obecnie po nowelizacji Dyrektywa określiła 45 związków lub grup związków jako substancje priorytetowe. Są to w większości związki określane mianem organicznych mikrozanieczyszczeń. Literatura wymienia różne metody, które mogą być zastosowane do usuwania tych związków, przede wszystkim metody fizyczne i chemiczne. Obecnie coraz więcej uwagi poświęca się metodom membranowym i zaawansowanym procesom utlenienia, których efektywne wykorzystanie wymaga jednak jeszcze wielu badań.

Biorąc powyższe rozważania pod uwagę uważam, że trafność wyboru problemu badawczego podjętego w pracy doktorskiej jest najbardziej właściwa. Uważam również, że tematyka badawcza jest oryginalna i ważna zarówno dla badań podstawowych w zakresie poszerzenia wiedzy na temat procesów jednostkowych stosowanych w inżynierii środowiska, jak również zagadnień praktycznych dotyczących technologii usuwania mikrozanieczyszczeń z wykorzystaniem tych procesów.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dominika Mroczo pt. „Zwiększenie efektywności technologicznej usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń w wody” obejmuje 92 strony maszynopisu i składa się z 7. głównych rozdziałów podzielonych na podrozdziały. Ponadto w pracy Autor umieścił, spis treści, spis stosowanych symboli i skrótów, spis literatury oraz spis tabel i rysunków oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Można, zatem stwierdzić, że układ pracy, tj. kolejność rozdziałów, proporcje między poszczególnymi rozdziałami, kompletność tez, obecność założeń metodologicznych pracy w tym metod, technik i narzędzi badawczych itp., jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania i wykonywania rozpraw doktorskich.

**Przegląd literatury** obejmuje kilka zagadnień, w których Autor przedstawił Ramową Dyrektywę Wodną, omówienie substancji priorytetowych, efektywność ich usuwane ze środowiska wodnego oraz zaawansowane metody usuwania mikrozanieczyszczeń z wody.

Charakterystyka substancji pirytowych obejmowała WWA, pestycydy, metale i ich związki i inne. Autor przedstawił dla każdej grupy związków charakterystykę i źródła, zagrożenia zdrowotne oraz występowanie i stężenia w Polsce. Ponadto omówił metody usuwania mikrozanieczyszczeń ze środowiska wodnego, a mianowicie: proces koagulacji, filtracji, chlorowania, działania promieniami UV i ozonowania, które nie są wystarczająco skuteczne przy ich usuwaniu z wody. Wśród innych technik wykorzystywanych do usuwania mikrozanieczyszczeń omówił również: adsorpcję na węglu aktywnym, wymianę jonową, metody membranowe, zaawansowane procesy utleniania. Doktorant przedyskutował zalety oraz wady wymienionych metod oraz efektywność usuwania substancji priorytetowych ze środowiska wodnego.

Jednakże w literaturze przedmiotu istnieją jedynie wzmianki na temat możliwości zastosowania tych metod do usuwania mikrozanieczyszczeń, a brak dogłębnej analizy skłania do podjęcia badań w tym zakresie. Ten ciekawy przegląd literatury pozwolił Autorowi na wyciągnięcie konkluzji o konieczności pogłębienia wiedzy w omawianej tematyce, tj. w procesie usuwania mikrozanieczyszczeń z roztworów wodnych. Moim zdaniem w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę literatury światowej, stanu wiedzy i zastosowań w przemyśle, co świadczy o dostatecznej wiedzy Autora w zakresie dotyczącym pracy doktorskiej. Taka analiza piśmiennictwa pozwoliła na właściwe postawienie tezy swojej pracy oraz prawidłowe ustawienie jej zakresu, a wnioski z przeglądu źródeł literaturowych sformułowano w sposób jasny i przekonujący. Podczas czytania nasunęły mi się drobne uwagi, a mianowicie:

1. Rys.1 – Strona 13: opis rysunku w języku angielskim, a powinien być w polskim.
2. Cały doktorat: w języku polskim w liczbach ułamkowych część całkowita jest oddzielona od ułamkowej przecinkiem a nie kropką.
3. Strona 10: tytuł rozdziału powinien być podany całą nazwą, tj. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a nie skrótem WWA.
4. Str.11, 12. Wiele badań osadów dennych jezior na Śląsku, w tym oznaczanie WWA, przeprowadził dr hab. Maciej Kostecki IPIŚ PAN. Szkoda, że Autor ich nie zacytował.
5. Str.13: symbol jednostki litr podawany jest raz jako l a raz jako L. Powinien być „l”.
6. Moim zdaniem zbyt często zmniejszenie stężenia (usuwanie) określane jest słowem „redukcja”, co czasami może mylić się z redukcją chemiczną.
7. Str.22: Dalton to jednostka masy atomowej (cząsteczkowej), a nie masy molowej.
8. Rys.3 jest mało komunikatywny.

Biorąc pod uwagę analizę literatury przedmiotowej dotyczącej możliwości zastosowania zaawansowanych technik separacji do usuwania mikrozanieczyszczeń z wody, Autor sformułował tezę pracy doktorskiej, która brzmiała następująco: **„Z uwagi na ograniczenia typowych procesów infrastruktury stacji uzdatniania wód w kontekście redukcji substancji priorytetowych, podjęto badania, które w efekcie miały dostarczyć danych pozwalających na rozwinięcie ich efektywności technologicznej. Zaproponowane w oparciu o doniesienia literaturowe techniki, w odniesieniu do procesów klasycznych, charakteryzowały się większą skutecznością redukcji mikrozanieczyszczeń, a ich implementacja w rzeczywistych układach technologicznych skutkować ma zwiększeniem ogólnej skuteczności uzdatniania wód.”** Dla udowodnienia tej tezy Autor przeprowadził badania, których zasadniczym celem była ewaluacja efektywności wybranych, zaawansowanych metod uzdatniania wód w kontekście redukcji wybranych mikrozanieczyszczeń z wód. Do badań wytypował następujące mikrozanieczyszczenia: 4-nonylofenol, 4-oktylofenol, antracen, alachlor, epoksyd heptachloru, heptachlor oraz ftalan di(2-etyloheksylu), natomiast technikami uzdatniania wód poddanymi ocenie skuteczności redukcji wymienionych związków były: koagulacja z

zastosowaniem koagulantów wysokozasadowych, techniki membranowe (ultra- oraz nanofiltracja), wymiana jonowa, oraz fotolityczne zaawansowane techniki utlenienia.

W rozdziale „CEL I ZAKRES PRACY”, Autor przedstawił ponadto zakres badań, które realizowane były w trzech etapach: (1) badania w skali laboratoryjnej w celu uzyskania danych pozwalających na określenie koncepcji pilotowej stacji badawczej umożliwiającej prowadzenie eksperymentów redukcji mikrozanieczyszczeń w skali półtechnicznej przy zapewnieniu parametrów ogólnych wód przeznaczonych do spożycia; (2) budowa pilotowej stacji badawczej; (3) badania w skali półtechnicznej, skierowane przede wszystkim na redukcję wybranych mikrozanieczyszczeń z wód z wykorzystaniem koagulacji, ultrafiltracji, nanofiltracji, wymiany jonowej oraz fotolizy. Analizie poddano również toksyczność próbek przed oraz po procesie fotolizy z wykorzystaniem bakterii *Allivibrio fischeri* jako organizmów wskaźnikowych.

Takie, przedstawienie celu rozprawy doktorskiej i zakresu badań eksperymentalnych jest poprawne i kompletne oraz dostatecznie jasno zostało sformułowane przez Autora. Mając na względzie charakter projektu „Doktorat Wdrożeniowy”, praca ta, ma charakter zarówno poznawczy jak i aplikacyjny i powinna przynieść wymierne korzyści przedsiębiorstwu będącemu udziałowcem projektu. Zagadnienia te są nowością i mieszczą się w aktualnym nurcie problemów wymagających rozwiązania w technologii uzdatniania wody.

Kolejna część rozprawy poświęcona jest opisowi stosowanej aparatury badawczej, materiałów i metodyce badań wykorzystanych w doświadczeniach. Scharakteryzowano wybrane do badań mikrozanieczyszczenia, materiały, tj. wzorce mikrozanieczyszczeń do badań analitycznych, koagulanty i flokulanty oraz sorbenty i żywice jonowymiennie. Następnie przedstawiono stosowane membrany w procesie ultrafiltracji reprezentujące zróżnicowaną zawartość i nanofiltracyjne Firmy FilmTec NF-90 i NF-270 oraz materiały stosowane w fotokatalizie. Opisano również stosowane metody analityczne oznaczania mikrozanieczyszczeń (metoda GC-MS), testy toksyczności i pomiaru potencjału zeta. Szczegółowy opis metodyki badań określających efektywność badanych procesów usuwania mikrozanieczyszczeń przesunięto do kolejnych rozdziałów prezentujących uzyskane wyniki badań.

Można zatem stwierdzić, że metodologia badań oraz przyjęte i zastosowane metody badawcze mieszczą się aktualnym nurcie badań związanych z usuwaniem mikrozanieczyszczeń z wód.

Podczas czytania tego rozdziału nasunęła mi się drobna uwaga w rozdziale: „3.1. Charakterystyka wybranych mikrozanieczyszczeń”. Zasadniczo wszystkie mikrozanieczyszczenia wytypowane do badań charakteryzują się własnościami endokrynnie czynnymi. Zgodnie z definicją są to związki chemiczne, które mogą oddziaływać bezpośrednio lub pośrednio na system endokrynni i wywoływać efekt w tym systemie, docelowych organach lub tkankach. Zależnie od dawki i fizjologii miejsca docelowego efekt ten może, lecz nie musi mieć charakteru ubocznego. W przypadku spowodowania konsekwencji negatywnych dla zdrowia organizmu, jego potomstwa czy (sub)populacji związek klasyfikuje się - według definicji Międzynarodowego Programu Bezpieczeństwa Chemicznego (IPCS – International Programme on Chemical Safety) - jako zakłócający działanie endokrynnie (EDC - Endocrine Disrupting Compound). EDCs zachowują się podobnie do naturalnych (17- $\beta$ -estradiol, estriol, estron) i syntetycznych estrogenów (etinyloestradiol, dietylostilbestrol), a w organizmie mogą: naśladować estrogeny endogenne (wytwarzane wewnątrz organizmu), antagonizować działania estrogenów, zaburzać syntezę receptorów estrogenów i metabolizm hormonów endogennych. Do grupy tych związków należą naturalne mikrozanieczyszczenia, do których można zaliczyć: hormony endogenne oraz związki produkowane przez grzyby, tzw. mykoestrogeny, i rośliny (fitoestrogeny) oraz szeroką gamę antropogenicznych mikrozanieczyszczeń, a mianowicie: środki farmaceutyczne lub terapeutyczne, w tym hormony syntetyczne oraz chemikalia przemysłowe, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, detergenty, środki ochrony roślin (pestycydy, herbicydy, insektycydy),

ftalany, halogenowe związki organiczne, w tym dioksyny, furany, polichlorowane bifenyly, związki fenolowe (alkilofenole, bisfenole) i inne.

Generalnie, należy podkreślić bardzo szeroki zakres badań, który pozwolił Autorowi na praktycznie pełną analizę czynników określających badane procesy technologiczne, a uzyskane wyniki badań doprowadziły Autora do potwierdzenia tez postawionych w pracy.

Najważniejsze w pracy są rozdziały 4 i 5, w których Autor przedstawił bardzo obszerną analizę procesów oczyszczania wody w skali laboratoryjnej (rozdział 4) raz pilotowej (rozdział 5). Taki zakres badań pozwolił na bezpośrednie porównanie poszczególnych systemów oczyszczania i wykazanie ewentualnych zalet procesów zintegrowanych nad procesami jednostkowymi. Należy więc podkreślić bardzo szeroki zakres badań, zwłaszcza, że w każdym przypadku Autor określał zmniejszenie stężeń nie tylko podstawowych wskaźników zanieczyszczenia wody, ale również pięciu mikrozanieczyszczeń. Uzyskane wyniki badań i ich analiza doprowadziły Autora do potwierdzenia tez postawionych w pracy.

Za najważniejsze osiągnięcia przeprowadzonych badań dotyczących usuwania mikrozanieczyszczeń z wód z wykorzystaniem różnych procesów jednostkowych można uznać następujące ustalenia:

1. Przeprowadzenie badań laboratoryjnych, które zostały wykorzystane do zaprojektowania technologii uzdatniania wód przeznaczonych do spożycia pod kątem poprawy parametrów ogólnych wody, redukcji mikrozanieczyszczeń oraz budowy pilotowej stacji badawczej.
2. Wykonanie badań pilotowych, których efektywność dużym stopniu była zbliżona do badań w skali laboratoryjnej.
3. Uzyskanie wysokiej skuteczności usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, których efektywność w dużym stopniu zależała od składu i charakterystyki matrycy wodnej, przede wszystkim obecności naturalnej materii organicznej. Szczególnie zauważalne było to w przypadku procesów koagulacji, ultrafiltracji czy sorpcji na węglu aktywnym.
4. Możliwość całkowitego usunięcia, w skali półtechnicznej, wybranych mikrozanieczyszczeń z uzdatnianej wody za pomocą procesu nanofiltracji z wykorzystaniem bardziej zwartej membrany NF-90, oraz wymiany jonowej na anionicie S5428.
5. Uzyskanie wysokiej efektywności w procesie fotolizy zintegrowanej z ozonowaniem dla większości usuwanych związków, przy czym wpływ na efektywność miała funkcjonalizacja i aromatyczność związków oraz czas prowadzenia procesu utleniania.
6. Określenie konieczności wprowadzenia do systemów uzdatniania wody zaawansowanych technologii (procesy membranowe i zaawansowane techniki utleniania) w przypadku uzdatniania wód przeznaczonych do spożycia.

Analizując rozważania przedstawione w rozdziałach 4 i 5 nasuwa się kilka drobnych uwag:

1. Str.40: Cały akapit pod tabelą 12 został napisany niejasno. Zwłaszcza takie sformułowania jak „analiza redukcji zanieczyszczeń” wprowadzenie do poziomu...” są nieprecyzyjne.
2. Str.40: „zadanie flokulantu”. Flokulant zostaje wprowadzony lub dodany do mieszaniny reakcyjnej.!
3. Str.41: Szkoda, że w badaniach laboratoryjnych Autor nie zastosował aparatu pracującego w systemie przepływowym (cross-flow). Efektywna powierzchnia membrany wynosząca ok. 16 cm<sup>2</sup> jest zbyt mała do badań nad oczyszczaniem wody. Takie aparaty pracujące w systemie jednokierunkowym wykorzystywane są praktycznie do testowania nowych membran. Moim zdaniem, tak mały obszar jest niewystarczający do symulacji praktycznego procesu technologicznego

4. Str.44, rys. 13 i 14: Szkoda, że Autor nie poprowadził linii trendu prezentując zależności zmian potencjału zeta w funkcji dawki koagulantu. Ponadto rysunek jest zbyt mały i przez to mało czytelny.
5. Str.46, rys. 16: Tu też powinna zostać wprowadzona linia trendu. Widać wyraźnie, że jest to zależność liniowa.
6. Str.47, rys. 17 i 18: są mało czytelne ze względu na zbyt małe czcionki w opisie.
7. Nasuwa się pytanie dlaczego w odniesieniu do procesów membranowych i foto-litycznych nie badano usuwania mikrozanieczyszczeń?
8. Str.57: W opisie modułu do ultrafiltracji filtr mechaniczny 25  $\mu\text{m}$  określono skrótem MF. Czy Autor miał na myśli mikrofiltrację? Membrany do mikrofiltracji charakteryzują się wielkościami porów zakresie 0,1–10,0  $\mu\text{m}$  (nominalnie 0,1–1,0  $\mu\text{m}$ ), a więc znacznie poniżej zastosowanego w urządzeniu pilotowym.
9. Str.58: Ostatnie zdanie: Należało sprecyzować czy chodzi o nano- czy mikro-filtrację.
10. Szkoda, że zdjęcia na rysunkach 26, 27 i 28 nie uzupełniono schematami instalacji.
11. Str.61: Zależność na rys. 29 powinna mieć poprowadzoną linię trendu. Czy wtedy dawka koagulantu nie byłaby nieco inna?
12. Str.62-63: Wysokie usunięcie mikrozanieczyszczeń w procesie ultrafiltracji będzie występowało jedynie w początkowym okresie eksploatacji membrany. Po pewnym czasie zarówno powierzchnia membrany jak i cząstki NOM zostaną wysyczone i wtedy retencja mikrozanieczyszczeń ustanie. W celu określenia tego zjawiska wymagane byłyby badania długoterminowe. Podobnie w przypadku wymiany jonowej. Zatrzymanie mikrozanieczyszczeń następuje dzięki adsorpcji i po pewnym czasie nastąpi wysycenie sorbentu i konieczność jego regeneracji.

Ostatni rozdział pracy dotyczy wniosków wynikających z przeprowadzonych eksperymentów. Moim zdaniem, wnioski wyciągnięte z pracy należy uznać zasadniczo za słuszne. Pytanie budzi jedynie wniosek 6. zawierający sformułowanie „ostrej próbki wodnej”.

Wszystkie moje uwagi krytyczne są dyskusyjne lub redakcyjne i nie wpływają na pozytywną recenzję pracy.

Dokumentacja analiz i obliczeń w postaci wykresów i tabel jest przejrzysta i zamieszczona w tekście, co znacznie ułatwia czytanie pracy.

Całość pracy zamyka spis literatury, tabel i rysunków oraz obszernie streszczenia w języku polskim i angielskim. W spisie literatury znajduje się 188 pozycji; w tym praktycznie wszystkie ukazały się 21. wieku, a więc w ostatnich kilku do kilkunastu latach. Autor nie podał w pracy swojego dorobku naukowo-technicznego.

## **PODSUMOWANIE OCENY**

**Wybór tematu uznać należy za trafny ze względów zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Cel pracy został ostatecznie osiągnięty poprzez realizację przyjętego programu badań. Autor wykazał się znajomością literatury przedmiotu i przeprowadził badania nad możliwością zastosowania procesów jednostkowych stosowanych w inżynierii środowiska do usuwania mikrozanieczyszczeń ze środowiska wodnego, które zostały należycie udokumentowane i prawidłowo zinterpretowane. Wnioski wyciągnięte z pracy należy uznać zasadniczo za słuszne.**

**Podsumowując ocenę stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Dominika Mroczko spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez aktualne i wymagane przepisy prawa, tzn. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a kandydat wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę, zatem o przyjęcie pracy przez Radę Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.**

