

Łódź, 16.11.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Władysław Kamiński

RECENZJA

pracy doktorskiej n.t. „**Ultrafiltracyjne membrany polimerowe modyfikowane nanomateriałami w usuwaniu ze strumieni wodnych wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych**” wykonanej przez mgr inż. Michała Adamczaka na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej.

Promotor: Prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz

Promotor pomocniczy: Dr inż. Gabriela Kamińska

Celowość podjęcia tematu

Rozwój technik analitycznych umożliwił wykrywanie zanieczyszczeń w ilościach śladowych w środowisku wodnym. Duża liczba składników pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego w wodach powierzchniowych oraz w ściekach, stanowiących mikrozanieczyszczenia, obejmujących między innymi farmaceutyki, środki higieny osobistej, kosmetyki, barwniki, używki, agrochemikalia. Te związki, w śladowych ilościach są często spotykane w zbiornikach wody wykorzystywanej jako źródło zasilania w wodę pitną. Każdy z tych związków ma inną budowę chemiczną, ma inny sposób działania na faunę i florę. Utrudnia to ich identyfikację, a także usuwanie z wody pitnej oraz ścieków. Ponadto mają istotne szkodliwe działanie dla ekosystemów, są kancerogenne, zmieniają działania hormonów, wpływają na rozrodczość. W związku z powyższym usuwanie mikrozanieczyszczeń z wody i ścieków stanowi aktualnie przedmiot intensywnych badań nad ich usuwaniem lub unieszkodliwianiem. Do takich metod należy zaliczyć, adsorpcję, pogłębione utlenianie oraz metody membranowe. Biorąc pod uwagę stężenia mikrozanieczyszczeń, ich różnorodność oraz znaczne ilości wody i ścieków, które należy oczyścić, szczególnie przydatne wydają się być techniki membranowe połączone z modyfikacją powierzchni zapewniającej dodatkowe efekty usuwania w postaci adsorpcji.

Uważam, że zaproponowany obszar badań w pracy doktorskiej został wybrany zgodnie z aktualnym trendem badań naukowych.

Zakres merytoryczny pracy

Praca obejmuje 151 stron, 44 rysunki, 19 tabel oraz 13 zdjęć (w większości SEM). Została podzielona tradycyjnie na trzy części: teoretyczną, doświadczalną oraz interpretację i omówienie uzyskanych wyników.

W części teoretycznej omówiono następujące zagadnienia stanowiące podstawę do dalszych działań i interpretacji wyników: rozdział 3 - Mikrozanieczyszczenia organiczne w zbiornikach wód naturalnych, rozdział 4 - Ciśnieniowe techniki membranowe w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych ze strumieni wodnych, rozdział 5 - Wytwarzanie membran integralnie asymetrycznych i kompozytowych typu cienki film, modyfikowanych wybranymi nanomateriałami. Rozdziały te stanowią przegląd literatury poświęcony danej tematyce. Na szczególne zainteresowanie zasługuje rozdział 5, w którym omówiono modyfikacje membran poprzez dodatek nanocząstek do membran w masie lub w warstwie naskórkowej w procesie ich wytwarzania. W rozdziale 5 dokonano szczegółowego omówienia wpływu dodatku nanocząstek, relacjonowanych w literaturze fachowej, na właściwości transportowo-separacyjne membran, głównie mikro-, ultra- oraz nanofiltracyjnych. Przegląd literatury oraz liczba cytowanych publikacji (239) zasługują na pochwałę tej części pracy.

W części doświadczalnej obejmującej rozdziały 6, 7, 8 i 9 zaprezentowano przedmiot badań, omówiono aparaturę badawczą, stosowane metody analityczne, oraz metodykę prowadzenia eksperymentów. Jako modelowe mikrozanieczyszczenia wybrano cztery związki chemiczne firmy Sigma-Aldrich: bisfenol A (ksenoestrogen), α -endosulfan (pestycyd), kofeina (używka), karbamazepina (farmaceutyk). Mając na uwadze możliwość uzyskania wysokich strumieni permeatu do badań wybrano membrany ultrafiltracyjne.

Wytwarzano dwa rodzaje membran ultrafiltracyjnych: integralnie asymetryczne z polieterosulfonu (PES) oraz kompozytowe. W membranie kompozytowej warstwą podporową był PES natomiast warstwę naskórkową wytwarzano z poliamidu podczas reakcji międzyfazowej polimeryzacji dwóch monomerów: m-fenylendiaminy oraz trichlorku 1,3,5-benzenotrikarbonylu. W procesie wytwarzania stosowano następujące stężenia polimeru PES (roztworu membrano-twórczego): dla membran integralnie asymetrycznych od 10% do 16% wag., dla suportu membran kompozytowych 10%, 12% i 14% wag. Dla membran integralnie asymetrycznych stosowano rozpuszczalnik N,N-dimetyloformamid. Koagulantem była woda dejonizowana.

W procesie wytwarzania membran dokonywano modyfikacji roztworu membranotwórczego dwoma rodzajami nanorurek węglowych o stężeniu od 0,02% do 0,5% wag.: jednościenne funkcjonalizowane grupami karboksylowymi, jednościenne o zwiększonej powierzchni właściwej.

Dla uzyskanych membran wykonano badania podstawowe polegające na pomiarach: kąta zwilżania, grubości membrany, porowatości oraz potencjału zeta. Dla wybranych membran wykonano zdjęcia przekroju i powierzchni wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy.

Zasadnicze eksperymenty dotyczyły badania właściwości transportowo separacyjnych dla wytworzonych membran w układzie dead-end oraz cross-flow. Polegały one na pomiarze strumienia permeatu dla wody zdemineralizowanej oraz dla nadawy zawierającej mikrozanieczyszczenia. Dla poszczególnych badań stosowano nadawę z jednym mikrozanieczyszczeniem. Ciśnienie transmembranowe zmieniano w zakresie od 0,05 do 0,2 MPa w układzie pracującym w systemie dead-end. Dla układu cross-flow ciśnienie transmembranowe wynosiło 0,5 MPa. Istotnym elementem eksperymentów była ocena współczynnika retencji dla poszczególnych mikrozanieczyszczeń. Dla poszczególnych mikrozanieczyszczeń stosowano stężenia wynoszące 1 mg/dm³. Dla Bisfenolu A eksperymenty prowadzono dla trzech różnych stężeniach: 0,25 mg/dm³, 0,5 mg/dm³, 1 mg/dm³. W tym przypadku oceniano również wpływ pH na właściwości transportowo separacyjne wytworzonych membran. Ponadto określono wpływ dodatku kwasów humusowych o stężeniu 20 mg/L na uzyskiwane efekty rozdzielcze membrany.

Badanie właściwości transportowo separacyjnych wytworzonych membran umożliwiły ocenę foulingu. Biorąc pod uwagę model procesu membranowego w postaci oporów szeregowych wynikających z oporu hydraulicznego membrany, foulingu odwracalnego oraz nieodwracalnego określono wartości tych oporów.

Ważnym elementem pracy była ocena możliwości regeneracji membran po procesie ultrafiltracji. Dokonano oceny możliwości regeneracji membrany metodami fizycznymi oraz chemicznymi oraz określono wpływ regeneracji na zmianę właściwości transportowo separacyjnych. Jako metodę fizyczną wykorzystano ultradźwięki. W metodach chemicznych wykorzystano: roztwory wodne kwasów HCl i HNO₃, zasady NaOH oraz czynniki utleniające H₂O₂ oraz O₃.

Biorą pod uwagę uzyskane wyniki eksperymentów oceniono, że membrana integralnie asymetryczna wytworzona z polieterosulfonu o stężeniu 15% wag. w roztworze membranotwórczym modyfikowana nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej w ilości 0,02% wag. daje najkorzystniejsze wyniki transportowo separacyjne. Współczynniki retencji badanych substancji usuwanych z roztworów wykorzystujących wodę wodociągową z dodatkiem kwasów humusowych wynosiły odpowiednio: dla Kofeiny 31,8%, Bisfenolu A 85,2%, Karbamazepiny 51,3%, dla α -Endosulfonu 100%. Objętościowy strumień permeatu wynosił około $47,16 \text{ dm}^3 / (\text{m}^2 \text{ h})$ przy ciśnieniu transmembranowym 0,5 MPa w układzie cross flow.

Jako najlepszą membranę kompozytową wybrano membranę typu cienki film z warstwą podporową z polieterosulfonu o stężeniu 12% wag. w roztworze membranotwórczym modyfikowaną nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej w ilości 0,02% wag. Dla tej membrany współczynniki retencji badanych mikrozanieczyszczeń wynosiły: dla Kofeiny 73,4%, dla Bisfenolu A 87,4%, dla Karbamazepiny 24,7%, dla α -Endosulfonu 100%. Objętościowy strumień permeatu kształtował się na poziomie $38,28,16 \text{ dm}^3 / (\text{m}^2 \text{ h})$ przy ciśnieniu transmembranowym 0,5 MPa w układzie cross flow.

Uwagi szczegółowe

Poniżej przedstawiono szereg uwag, komentarzy oraz zauważonych nieprecyzyjności.

1. Brak wykazu symboli i stosowanych skrótów.
2. Na str. 52 w Tabeli 7 podano początkowe stężenia mikrozanieczyszczeń. Jak wartości podane w Tabeli 7 korespondują z danymi zawartymi w Tabeli 8 ?
3. Postać wzoru (8) na str. 62 jest niepoprawna. Jednostką oporu jest $[1/\text{m}]$ a nie $[\%]$. Dotyczy to również wzorów (9) i (10). W rozważaniach dotyczących modelu oporów szeregowych należy wziąć pod uwagę następujące zależności:

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m}$$

$$J_V = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_f)}$$

$$J_V = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_{ref} + R_{irr})}$$

Po przekształceniach

$$\frac{R_f}{R_m} = 1 - \frac{J_v}{J_0}$$

4. Str. 79 Z jakiego powodu warstwę podporową w membranach kompozytowych wykonywano przy innym stężeniu PES w stosunku do membran integralnie asymetrycznych?
5. Niektóre zdjęcia SEM powierzchni membran nie były konieczne.
6. Str. 95 Czy Rys. 29 wskazuje, że dodatek nanorurek spowodował obniżenie retencji analizowanych składników?
7. Z podanych wyników w pracy wynika, że stosowanie ultradźwięków jako metody regeneracji membrany nie jest wskazane, gdyż może powodować uszkodzenie struktury membrany.

Podsumowanie

Praca zawiera obszerne opracowanie literatury dotyczące dodatków nanomateriałów do membran w celu poprawy właściwości transportowo separacyjnych. Wykonano obszerne eksperymenty polegające na wytwarzaniu membran integralnie asymetrycznych oraz kompozytowych, dokonano ich modyfikacji poprzez dodatek nanorurek węglowych, oceniono właściwości powierzchni i właściwości transportowo separacyjne wykorzystując nowoczesne metody badawcze. Wskazano również na sposoby regeneracji membran po procesie ultrafiltracji.

Rozprawa doktorska mgr inż. Michała Adamczaka zawiera istotne elementy nowości polegające na:

1. Wykonaniu membran ultrafiltracyjnych modyfikowanych nanorurkami węglowymi. Ta modyfikacja umożliwiła usuwanie wybranych mikrozanieczyszczeń w stopniu znacznie przewyższającym możliwości identycznych membran niemodyfikowanych.
2. Opracowaniu metody wytwarzania modyfikowanych membran kompozytowych z wykorzystaniem suportów o wysokiej przepuszczalności.
3. Wykazaniu, że efekty separacyjne membran modyfikowanych zależą od zmiany właściwości powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej membrany w wyniku których oprócz separacji sitowej ma miejsce adsorpcja zwiększającą możliwości separacyjne membrany nie obniżając jednocześnie strumienia permeatu.

Rezultatem prowadzonych badań naukowych było opublikowanie 8 współautorskich indeksowanych publikacji w czasopismach: Desalination and Water Treatment, Water, International Journal of Polymer Science, Polymers, Przemysł Chemiczny.

Biorąc powyższe pod uwagę wyrażam opinię, że praca nt. „Ultrafiltracyjne membrany polimerowe modyfikowane nanomateriałami w usuwaniu ze strumieni wodnych wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych” odpowiada wymaganiom aktualnie stawianym rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Michała Adamczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto wnioskuję o wyróżnienie pracy.

