

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Macieja Żołnierczyka, pt.:

***Modułowe oczyszczanie ścieków przemysłowych w układach zintegrowanych z wykorzystaniem zaawansowanych procesów fizykochemicznych i biologicznych***

Podstawą opracowania recenzji było pismo z dnia 15.11.2022 r. wystosowane przez Przewodniczącą Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej Pana prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina, w którym powierzono mi wykonanie oceny pracy doktorskiej mgr inż. Macieja Żołnierczyka.

### **Charakterystyka rozprawy**

Przedstawiona do oceny praca doktorska mgr inż. Macieja Żołnierczyka stanowi podsumowanie jego dotychczasowych badań i jest powiązana z wcześniejszymi 3 publikacjami, których jest współautorem.

Opiniowana rozprawa jest rozwiniętym opracowaniem badawczym w dziedzinie naukowej – inżynieria środowiska i została wykonana w Politechnice Śląskiej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Krzysztofa Barbusińskiego oraz promotora pomocniczego mgr inż. Jerzego Gila.

Pracę przedstawiono w postaci manuskryptu zawierającego 145 stron (14 rozdziałów), w tym 12 tabel, 5 rysunków oraz 37 wykresów. Udokumentowane źródła informacji to zaledwie 52 pozycje obejmujące fachowe piśmiennictwo oraz normy. Treść i forma recenzowanej dysertacji stanowią logiczną, komunikatywną w lekturze całość a strona edytorska jest dość staranna.

Rozprawa dotyczy problematyki minimalizacji zagrożeń środowiska związanych z generowaniem przez przemysł znacznych ilości ścieków o zróżnicowanym składzie i ładunku zanieczyszczeń.

Oczyszczanie ścieków przemysłowych stwarza poważne problemy natury technicznej i technologicznej a recenzowana praca ma stanowić przyczynek do opracowania i wdrożenia, na szerszą skalę, nowych zintegrowanych układów ich oczyszczania.

Doktorant w rozprawie scharakteryzował ścieki przemysłowe wraz z metodami ich oczyszczania a także przedstawił problem emisji ścieków przemysłowych na terenie Polski. Analiza skuteczności stosowanych procesów oczyszczania a także własne doświadczenia pozwoliły mu wybrać, do dalszych rozważań 3 z nich ukierunkowane na konkretny rodzaj zanieczyszczenia, a mianowicie proces pogłębionego utleniania, proces redukcji azotanów do azotu gazowego oraz chemiczny proces strącania jonów siarczanów w postaci etryngitu.

Badania skuteczności tych procesów i ich pozytywna ocena stanowiły podstawę do wyboru ich konfiguracji w zintegrowanym procesie oczyszczania ścieków przemysłowych. Jako optymalną konfigurację uznano następującą sekwencję procesów: pogłębione utlenianie (modyfikacja reakcji Fentona), chemiczna redukcja jonów azotanowych, chemiczne strącanie jonów siarczanowych. Przeprowadzone testy procesowe potwierdziły wysoką skuteczność opracowanego rozwiązania i jego potencjał aplikacyjny.

Należy dodać, że recenzowana praca realizowana była w konwencji *doktorat wdrożeniowy*, co w założeniu ma prowadzić do aplikacji w przedsiębiorstwie (podmiocie gospodarczym) wyników działalności naukowej doktoranta. To założenie mgr inż. Maciej Żołnierczyk spełnił zwracając szczególną uwagę na możliwości wdrożenia opracowanego rozwiązania w skali technicznej w oczyszczalni ścieków przemysłowych. Doktorant otrzymane wyniki swoich badań, wykorzystał, jako podstawę do opracowania wstępnych wytycznych technologicznych, które mogą stanowić bazowe założenia dla projektowania zintegrowanego układu oczyszczania.

*Stwierdzam, zatem, że zakres i treść rozprawy są wystarczające do dokonania oceny formalnej i merytorycznej, a co za tym idzie do jej zrecenzowania zgodnie z ustawowymi wymaganiami.*

### **Analiza i ocena pracy**

Analizę przeprowadzono biorąc pod uwagę: zasadność podjętego tematu, staranność wykorzystania źródeł literaturowych dla wyboru celu pracy, zastosowaną metodykę badawczą i dostosowanego do niej warsztatu badawczego, poprawność i wiarygodność uzyskanych rezultatów badań oraz w końcu umiejętności wyciągania i formułowania wniosków.

*Lektura dysertacji pozwala stwierdzić, że zawiera ona wszystkie elementy, które powinna zawierać praca doktorska oraz że elementy te zostały poprawnie zrealizowane i opisane.*

Krytyczne uwagi zostaną omówione w dalszej części recenzji.

### Zasadność podjętego tematu

Waga i znaczenie tematu pracy wynika głównie z faktu, że naturalne ekosystemy nie są w stanie skutecznie neutralizować specyficznych zanieczyszczeń przemysłowych, co grozi ich akumulacją i wystąpieniem nieodwracalnych zmian w przyrodzie. Jedynym sposobem powstrzymania tej tendencji jest usunięcie trudno lub niedegradowanych biologicznie zanieczyszczeń poprzez ich rozkład prowadzący do mineralizacji lub przekształcenia do form umożliwiających ich skuteczne usunięcie.

W ten nurt wpisują się badania Doktoranta, który podjął się realizacji trudnego i aktualnego tematu dotyczącego opracowania i wdrażania nowoczesnych procesów oczyszczania ścieków przemysłowych cechujących się znaczną skutecznością i selektywnością w stosunku do wybranych substancji zanieczyszczających.

*Zgadzam się ze stwierdzeniem Doktoranta, że powszechnie stosowane konwencjonalne metody oczyszczania ścieków mogą nie zapewniać oczekiwanej skuteczności procesowej lub wymagają zastosowania szeregu procesów wstępnych, co wpływa na ich efektywność.*

Z pewnością zaproponowana w pracy koncepcja wychodzi naprzeciw aktualnym potrzebom doboru i optymalizacji metod oczyszczania ścieków przemysłowych.

### Analiza literatury

Doktorant w pracy powołał się na 52, stosunkowo niedawno wydane pozycje literaturowe, w tym akty prawne, materiały pomocnicze (np. tabele rozpuszczalności zw. chem.), materiały popularno-naukowe i prace własne, co biorąc pod uwagę aktualność i wagę analizowanego problemu jest miernym wynikiem. Autor wystarczająco opisał te elementy, które wspomagają realizację postawionego celu, w tym charakterystykę ścieków przemysłowych ich toksyczność oraz klasyczne metody oczyszczania. Analiza skuteczności powszechnie stosowanych metod doprowadziła do konkluzji o konieczności badania i wdrażania nowych technik oczyszczania ścieków przemysłowych, bardziej skutecznych i selektywnych w stosunku do wybranych zanieczyszczeń.

Przegląd literatury, jak również doświadczenia własne Doktoranta dodatkowo utwierdziły go w wyborze tematyki pracy wskazując przede wszystkim jej aktualność.

*W związku z powyższym można stwierdzić, że stan zagadnienia w świetle dostępnej Doktorantowi wiedzy został omówiony wystarczająco. Do tej części pracy nie wnoszę uwag.*

### Cel, teza i zakres pracy

Autor zdefiniował 5 celów naukowych realizowanej pracy, w tym:

- określenie możliwości zastosowania zaawansowanych metod fizykochemicznych oraz ich efektywności w oczyszczaniu ścieków przemysłowych na podstawie wybranych wskaźników zanieczyszczeń,
- określenie efektywności wytypowanych zaawansowanych procesów fizykochemicznych w układach jednostkowych oraz w połączonym ciągu technologicznym,
- optymalizacja parametrów procesowych układu zintegrowanego w odniesieniu do stężeń wybranych zanieczyszczeń w ściekach,
- określenie możliwości optymalizacji zużycia reagentów poprzez odpowiednią konfigurację następujących po sobie procesów w układach zintegrowanych,
- określenie możliwości zastosowania doczyszczania, bazującego na procesach biologicznych, ścieków oczyszczonych wcześniej wybranymi metodami fizykochemicznymi.

Jako bazowe w realizowanych badaniach przyjęto następujące procesy fizykochemiczne: pogłębione utlenianie (AOPs), chemiczna redukcja azotanów oraz chemiczne strącanie siarczanów.

Zakres przeprowadzonych badań odzwierciedlał zdefiniowane cele a badania podsumowano określeniem wstępnych wytycznych technologicznych modułowej instalacji oczyszczania ścieków.

Dla tak przyjętych celów pracy sformułowano następujące tezy:

1. Możliwe jest zastosowanie zaawansowanych chemicznie metod pogłębionego utleniania zanieczyszczeń, chemicznej redukcji azotanów oraz strącania siarczanów w postaci etryngitu do efektywnego oczyszczania ścieków przemysłowych w zintegrowanym układzie technologicznym, w którym produkty lub warunki środowiska reakcji danego procesu jednostkowego mogą być wykorzystane, jako substraty lub warunki środowiska reakcji kolejnego procesu.
2. Przy zastosowaniu wymienionych w tezie 1 metod chemicznego oczyszczania najkorzystniejsze będzie ich połączenie ich w ciągu technologicznym w następującej kolejności: modyfikacja reakcji Fentona z wykorzystaniem nadwęglanu sodu, chemiczna redukcja azotanów oraz strącanie siarczanów w postaci etryngitu.

### Przyjęte metody badawcze i otrzymane wyniki

Dla realizacji w/w celów Doktorant wybrał odpowiednie narzędzia badawcze, w tym takie jak:

- badania laboratoryjne (standardowe metody analityczne, walidacja metod badawczych, zaprojektowanie oraz wykonanie laboratoryjnej, nieskomplikowanej instalacji do oczyszczania ścieków przemysłowych, określenie optymalnych warunków skuteczności procesów jednostkowych itp.),
- analiza przyczynowo skutkowa (powiązania technologiczne pomiędzy proponowanymi metodami, konfiguracja układu zintegrowanego),
- metody projektowe (wytyczne technologiczne do projektu zintegrowanego układu oczyszczania),
- standardowe metody numeryczne,
- badania weryfikacyjne uzyskanych parametrów procesowych w skali laboratoryjnej.

*Wykorzystany warsztat naukowo-badawczy jest prawidłowy i umożliwił osiągnięcie postawionych celów pracy. Do tej części pracy nie wnoszę uwag.*

### Elementy nowości naukowej

Autor wielokrotnie podkreśla w dysertacji, że badania literaturowe a także własne doświadczenia badawcze zwróciły jego uwagę na innowacyjne, wysokosprawne procesy oczyszczania ścieków przemysłowych (metoda pogłębionego utleniania, chemiczna redukcja azotanów, chemiczne strącanie siarczanów). Na tych metodach i ich modyfikacji, w celu zwiększenia selektywności i skuteczności w odniesieniu do konkretnych substancji zanieczyszczających, buduje swoją pracę. Wszystkie w/w metody po przeprowadzeniu optymalizacji procesowej wykazywały dużą skuteczność zarówno dla ścieków modelowych jak i dla ścieków rzeczywistych z branży metalurgicznej.

Nowością jest połączenie w/w procesów w układzie zintegrowanym i ustalenie warunków wyjściowych (optymalnych parametrów reakcji).

Za najkorzystniejszą konfigurację układu technologicznego uznano: modyfikację reakcji Fentona, chemiczną redukcję jonów azotanowych a następnie chemiczne strącanie jonów siarczanowych. Badania zrealizowano z wykorzystaniem ścieków modelowych i rzeczywistych a otrzymane wyniki umożliwiły opracowanie wytycznych technologicznych dla poszczególnych modułów – to istotny element pracy pozwalający na oszacowanie potencjału wdrożeniowego opracowanego rozwiązania. Przeprowadzone badania uznać można za perspektywiczne w zakresie oczyszczania ścieków przemysłowych. W aktualnej formie rezultaty pracy mogą stanowić podstawę opracowania wstępnych wytycznych technologicznych będących bazą dla projektowania zintegrowanego układu oczyszczania.

Oczywiście jeszcze daleka droga przed wdrożeniem opracowanego rozwiązania do praktyki przemysłowej, kolejnym etapem prac powinny być badania w skali wielkolaboratoryjnej i półtechnicznej.

*W założonym obszarze tematycznym praca została wykonana w uzasadnionym zakresie rozważań teoretycznych i w pełnym zakresie badań praktycznych.*

### **Ocena rozprawy doktorskiej i wiedzy Doktoranta**

Doktorant ubiega się o stopień doktora nauk technicznych ze specjalnością inżynieria środowiska górnictwo i energetyka. Kandydat opublikował 3 artykuły, których tematyka jest ściśle związana z tematyką rozprawy doktorskiej. Publikacje te są oryginalnymi pracami naukowymi.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że Doktorant wykazał się:

- umiejętnością w zakresie formułowania problemu naukowego,
- wiedzą teoretyczną w dyscyplinie inżynieria środowiska, w szczególności w dziedzinie oczyszczania ścieków przemysłowych,
- umiejętnością planowania i prowadzenia prac badawczych w skali laboratoryjnej,
- umiejętnością optymalizacji procesów chemicznych,
- umiejętnością zastosowania narzędzi matematycznych i statystycznych do interpretacji wyników badań.

Wyniki badań przedłożonej rozprawy stanowią:

- potwierdzenie, że opracowano podstawy zintegrowanego, liniowego, skutecznego układu technologicznego do oczyszczania ścieków przemysłowych, w którym substraty i warunki środowiskowe danego procesu są podstawą realizacji kolejnego etapu,
- przyczynę do dalszych prac badawczych doskonalących zarówno opracowane rozwiązanie jak również skuteczność wybranych procesów,
- podstawę do wdrożenia uzyskanych wyników w skali przemysłowej.

Do nowych rozwiązań Doktoranta, zaliczam:

- określenie optymalnych technologicznie i ekologicznie parametrów wybranych jednostkowych procesów oczyszczania ścieków,
- opracowanie koncepcji prowadzenia zintegrowanego procesu oczyszczania ścieków,
- określenie wstępnych wytycznych technologicznych zintegrowanej instalacji oczyszczania ścieków.

Autor przestrzegał zasad metodologicznych, o których wspominałam wymieniając zastosowane przez niego metody badawcze.

Podsumowując, można stwierdzić, iż Doktorant wykazał się umiejętnością budowy zintegrowanego procesu oczyszczania ścieków, umiejętnie i logicznie zinterpretował wyniki badań eksperymentalnych oraz wyciągnął prawidłowe wnioski.

Nieco mniej wyraźnie są podkreślone w rozprawie wymienione poniżej elementy, na niektóre z nich oczekuję odpowiedzi Doktoranta w czasie obrony pracy doktorskiej.

### **Krytyczna analiza wyników badań**

Uważna lektura pracy prowadzi do kilku zasadniczych spostrzeżeń i uwag. Niektóre z nich zaznaczyłam w tekście, a najważniejsze przedstawiam poniżej:

- Tytuł pracy sugeruje, że Autor obejmie analizą układy oczyszczania ścieków bazujące na procesach fizykochemicznych i biologicznych, tak też brzmi jeden z celów pracy. Tym czasem praca koncentruje się wyłącznie na badaniach chemicznych procesów oczyszczania ścieków, w treści rozprawy nie znaleziono wyników badań dotyczących biologicznego doczyszczania ścieków a jedynie stwierdzenie, że *nie pozyskano ścieków przemysłowych o własnościach umożliwiających wykorzystanie biologicznych metod oczyszczania*. Proszę odnieść się do problemu braku adekwatności tytułu pracy do jego zawartości.

- Praca napisana jest dobrze, zwięźle, ładnym językiem, Dostrzeżone i wskazane poniżej drobne błędy i przeoczenia mogą uszlachetnić treść pracy i być przydatne podczas przygotowywania np. publikacji: str. 9 - rys.1 przetłumaczyć, str. 29 - tab.2 popracować nad jakością, str. 36 ma być: dodawanymi reagentami, str. 50 ma być: w postaci metalicznej, str. 91 ma być: wartości azotu, str. 93- ma być: najkorzystniejszego czasu, str. 104 ma być: cena niższa.
- Autor nieprawidłowo stosuje pojęcia efektywność i skuteczność. „Efektywność” używana w pracy to kalka językowa ang. effectiveness (skuteczność), co nie jest jednoznaczne z rozumieniem tego pojęcia w języku polskim.
- W trakcie lektury dysertacji zwraca uwagę brak odniesienia wyników badań własnych do wyników innych autorów (dyskusji wyników).
- Lektura dysertacji dostarcza informacji na temat konieczności i kierunków dalszych badań w zakresie opracowanego sposobu i jego optymalizacji (np. dotrzymanie wartości zgodnych z obowiązującymi rozporządzeniami). Proszę krótko odnieść się podczas obrony do tych kwestii.
- Proszę ocenić potencjału aplikacyjny opracowanego rozwiązania.
- Należy podkreślić, że opracowane modułowe rozwiązanie reprezentuje wczesny, początkowy etap badań nad opracowaniem nowego układu/technologii oczyszczania ścieków przemysłowych. W kolejnym etapie swoich badań Autor zmierzy się z demonstracją i ewentualnie komercjalizacją nowej technologii. Komercjalizacja wyników badań zależy zarówno od czynników technicznych, jak i pozatechnicznych, głównie ekonomicznych. Proszę wskazać na warunki konieczne i wystarczające do wykorzystania/komercjalizacji opracowanego rozwiązania.

### **Wniosek końcowy**

Pomimo przedstawionych wyżej uwag krytycznych stwierdzam, że praca napisana jest dobrze, zwięźle, metodycznie poprawnie. Zasadnicza część rozprawy dotyczy założonego celu i jest zgodna z tytułem.

Podjęty w rozprawie temat, oraz wyniki badań są istotne dla rozwoju nauki i praktyki inżynierii środowiska. Sposób rozwiązania, ujęcia problemu jest oryginalny.

Stwierdzam, że przedłożona mi do oceny praca doktorska mgr inż. Macieja Żołnierczyka stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu i spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim Ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. W związku z tym, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej w Gliwicach, o dopuszczenie mgr inż. Macieja Żołnierczyka do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora .

