



Kraków, 21.05.2014

### **Recenzja**

#### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Wojciecha Brożka pod tytułem „Oczyszczanie wody i ścieków w pilotażowej instalacji fotokatalitycznej”**

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 25.03.2014.

#### **Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej**

W dzisiejszych czasach woda stała się cennym towarem. I to nie tylko w krajach pustynnych, od wieków borykających się z jej niedoborem. Również, w krajach o pozornie wysokiej zasobności w wodę, pozyskanie czystej, pitnej wody może stanowić problemem. Powszechnie stosowane technologie oczyszczania ścieków nie gwarantują bowiem całkowitego usunięcia zanieczyszczeń z wody odprowadzanej do odbiornika. Co więcej, niektóre rodzaje zanieczyszczeń, występujące w ilościach śladowych, z racji swoich toksycznych bądź rakotwórczych właściwości, uniemożliwiają wykorzystanie wody do celów pitnych. Wśród nich prym wiedzie szeroka gama związków organicznych, takich jak pozostałości leków, olejów i rozpuszczalników, składniki środków piorących, substancje aromatyzujące. Wiele spośród zanieczyszczeń zawartych w wodach występuje w ilościach śladowych, utrudniających lub wręcz uniemożliwiających ich identyfikację. Wynika z tego potrzeba opracowania nowych, skutecznych metod usuwania śladowych zanieczyszczeń z wody, w sposób bezpieczny dla środowiska przy możliwie najniższych kosztach.

Celem recenzowanej pracy mgr inż. Piotra Brożka było określenie możliwości usuwania wybranych zanieczyszczeń organicznych z wody z wykorzystaniem procesu fotokatalizy, na złożu dwutlenku tytanu. Badania zostały przeprowadzone na instalacji pilotażowej, wyposażonej w zbiornik o pojemności 2 m<sup>3</sup>, będącej w posiadaniu Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

W badaniach naukowych nakierowanych na efekt komercyjny jednym z istotniejszych problemów jest potwierdzenie wyników uzyskiwanych w laboratoriach na instalacjach w większej skali. Badania laboratoryjne nacechowane są swego rodzaju „sterylnością”, a powstające podczas nich problemy są z reguły łatwiejsze do rozwiązania niż badania wielkolaboratoryjnych. Podobnie jest w recenzowanej pracy.

Doktorant w swojej pracy skoncentrował się na badaniach skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych w dużej skali, borykając się z wynikających z takiego podejścia do badań problemami. Procesy fotokatalityczne wymagają bowiem między innymi, odpowiedniego poziomu promieniowania docierającego do powierzchni aktywnej katalizatora. O ile w procesach prowadzonych w małej skali zazwyczaj nie następuje to większych problemów, to w dużej skali zagadnienie to urasta do rangi problemów kluczowych.

### **Układ recenzowanej pracy**

Recenzowana praca liczy sobie 100 stron, a wraz z wykazem literatury, spisami rysunków i tabel oraz zestawieniem dorobku publikacyjnego doktoranta, 126 stron. W pracy zamieszczono 78 rysunków oraz 8 tabel. Spis literaturowy obejmujący 179 pozycji zawiera zestawienie publikacji w czasopiśmie naukowych, monografiach oraz wiadomości zawartych na stronach internetowych. Analizując dobór danych literaturowych nie sposób oprzeć się wrażeniu, że część teoretyczna została sporządzona mniej więcej rok temu, znalazłem bowiem tylko jedną pracę z roku 2013 (w której doktorant jest pierwszym autorem). Nie mniej jednak dobór cytowanych pozycji należy uznać za właściwy, a opis stanu badań naukowych aktualny.

Praca została zredagowana w sposób staranny. Doktorant używa prostego, inżynierskiego języka, pozbawionego zbędnych ozdobników. Nieliczne błędy korektorskie, które udało mi się dostrzec są z reguły nieuniknione. Za najważniejszy uważam pozostawianie tzw. „sierot”, czyli jednoliterowego spójnika na końcu wersu.

Praca napisana w układzie klasycznym została podzielona na dwie zasadnicze części, literaturową oraz doświadczalną. Opracowanie literaturowe, poprzedzone nienumerowanym wstępem, obejmuje rozdziały wraz z podsumowaniem 5 rozdziałów.

W części teoretycznej doktorant skoncentrował się na dwóch zagadnieniach. Pierwsze z nich to omówienie mechanizmów rozkładu wybranych związków organicznych na drodze fotolizy, ozonowania, fotokatalizy oraz metod łączonych. Drugie istotne zagadnienie zawarte w tej części, to opisy wybranych reaktorów fotokatalitycznych, począwszy od laboratoryjnych po układy w skali



pilotażowej, zasilane zarówno światłem słonecznym jak i wyposażone w lampy UV. Część teoretyczna uzupełniona o opis technik uzdatniania wody i oczyszczania ścieków uważam za kompletny, wskazujący jednocześnie punkt wyjścia dla badań podjętych podczas realizacji recenzowanej pracy.

W rozdziale 6 doktorant zawarł najważniejsze cele, jakie postawił przed sobą przygotowując dysertację, zaś w rozdziale 7 zatytułowanym „Metodyka badań” znalazły się: opis instalacji badawczej, krótka charakterystyka stosowanych katalizatorów oraz substancji wykorzystanych do przygotowania roztworów modelowych, a także opis stosowanych w pracy metod analitycznych.

Rozdział 7.3 zawiera również opis sposobu przygotowania katalizatora do badań. I nie jest dla recenzenta jasne, w oparciu o jakie dane (literaturowe czy własne) zastosowano takie, a nie inne metody nanoszenia fotokatalizatora na nośnikach. Czy doktorant wykorzystał wcześniejsze doświadczenia z instalacji pilotażowej, czy może metodyka nanoszenia dwutlenku tytanu na nośniki jest jego autorskim wkładem w badania? No i oczywiście skąd taki wybór nośników katalizatora?

Część doświadczalna, opisana w rozdziale 8 objęła badania na instalacji pilotażowej. Doktorant prowadziła badania wykorzystując fotokatalizator w postaci zawiesiny oraz naniesiony na wybrane nośniki: siatkę stalową i z włókna szklanego oraz na wacie kwarcowej. Badania uzupełniono o układ z zastosowaniem fotokatalizatora naniesionego na mikrosfery kwarcowe (Photososphers-40). Nie do końca tylko rozumiem, dlaczego część badań z mikrosferami została zamieszczona w rozdziale dotyczących badań na katalizatorach immobilizowanych na stałych nośnikach. W moim odczuciu bliżej temu układowi do układu zawiesinowego.

Podstawowy trzon badań stanowiły prace z wykorzystaniem modelowego roztworu fenolu. Dodatkowo doktorant przeprowadził badania nad możliwością wykorzystania fotoreaktora do rozkładu wybranych substancji tj. kwasów humusowych, preparatu zawierającego herbicydy Roundap, a na końcu wodę z ujęcia zanieczyszczonego chloropochodnymi węglowodorów alifatycznych.

### **Ogólna ocena pracy**

W moim przekonaniu cel pracy określony przez doktoranta w rozdziale 6 został osiągnięty. Tym samym spełnione zostały podstawowe kryteria pozytywnej oceny recenzowanej dysertacji. Doktorant wykazał się odpowiednią znajomością technik badawczych niezbędnych do prawidłowego przeprowadzenia badań. Do prawidłowej oceny uzyskanych wyników doktorant wykorzystał ponadto adekwatne metody analityczne.

Niemniej jednak, podczas zarówno podczas realizacji badań jak i przygotowywania pracy doktorant nie ustrzegł się błędów i niedopatrzeń.

Największe moje zastrzeżenia budzi całkowita rezygnacja doktoranta z badań w skali laboratoryjnej. Regułą w badaniach jest przechodzenie ze skali laboratoryjnej do instalacji większych. W recenzowanej pracy badania o charakterze podstawowym zostały niemal całkowicie pominięte. Być może udało by się uniknąć takich niespodzianek jak podczas badań nad rozkładem Roundap'u?

W pracy brakuje mi również wyników badań nad układami wyjściowymi. Na stronie 79 doktorant zauważa, że podczas badań rozkładu fenolu na nośniku w postaci siatki stalowej, zawartość OWO w roztworze obniża się w drugim cyklu badawczym w znacząco większym stopniu niż w pierwszym. Jako możliwą przyczynę wskazuje rozkład organicznych składników farby w procesie fotokatalizy. Jest to bardzo prawdopodobne, jednak powinno zostać potwierdzone badaniem warstwy katalitycznej bez udziału fenolu, najlepiej w wodzie zdemineralizowanej. Takie badania również należałoby przeprowadzić w skali laboratoryjnej.

Uważam również, że dla celów porównawczych warto było sprawdzić zachowanie się samej farby fotokatalitycznej bez dodatku katalizatora komercyjnego. Interesujące z punktu widzenia poznawczego byłoby również sprawdzenie aktywności fotokatalitycznej pigmentów produkowanych w Z.Ch. Policach.

Jak już wspomniałem wcześniej, uważam, że w pracy brakuje również szczegółowych informacji na temat badań nad immobilizacją katalizatora na nośnikach. Na stronie 100 we wniosku 3 doktorant pisze: „Wyniki otrzymane przy zastosowaniu opracowanych w ramach pracy materiałów z unieruchomionym złożem fotokatalizatora (...)”. Z tego zdania należy wnosić, że sposób nanoszenia katalizatora na nośnikach był przedmiotem badań doktoranta. Dlaczego więc pominął to zagadnienie w części doświadczalnej dysertacji? Nie dowiemy się zatem skąd wybór nośników, skąd takie różnice w sposobie nanoszenia katalizatora na siatkę stalową w porównaniu z włóknami szklanymi i kwarcowymi.

Szkoda również, że doktorant nie pokusił się o pełniejszą charakterystykę katalizatora komercyjnego Areoxide  $\text{TiO}_2$ . Moim zdaniem brakuje analiz komercyjnego katalizatora począwszy od obrazu SEM, analiz XRD czy XRF.

Proszę również o wyjaśnienie wątpliwości recenzenta, dotyczących procedury badawczej na instalacji pilotażowej. Z opisu procedury wynika, że powietrze, którym zasilane jest fotoreaktor znajduje się w obiegu zamkniętym. Tym samym, w miarę upływu czasu zawartość tlenu w powietrzu obiegowym ulega obniżeniu, powodując w konsekwencji spadek wydajności procesów



fotokatalitycznych. Można przypuszczać, że rezygnując z obiegu zamkniętego, lub wprowadzając częściowo „świeże” powietrze do reaktora można by zwiększyć wydajność fotoreaktora, lub przyspieszyć proces fotokatalizy. Proszę o wyjaśnienie tego zagadnienia przez doktoranta. Czy w trakcie badań prowadzony jest pomiar stężenia tlenu w powietrzu obiegowym?

#### **Uwagi szczegółowe**

1. Str. 7 – autor stwierdza: „Jako przykład można podać skażenie wycofanym już z użycia (...) DDT...” – nie jest to niestety prawda. W wielu krajach DDT jest wciąż stosowane. Należą do nich np. Etiopia, Republika Południowej Afryki, Indie. Inne kraje takie jak Chiny ograniczyły wprowadzenie stosowania dichlorodifenylotrichloroetanu jednak jest on wciąż magazynowany „na wszelki wypadek”.
2. Str. 15 – autor powołuje się na 16 pozycję ze spisu literaturowego. Tymczasem takiej pozycji w spisie po prostu nie ma. Ogólnie spis literatury został przygotowany starannie, trafiają się jednak drobne niedociągnięcia, jak wspomniana pozycja 16 spisu czy też poz. 45, w której brak miejsca wydania monografii. Autor zapewne uznał, że każdy wie gdzie zlokalizowany jest UAM.
3. Str. 19 - pH może być niższe ale raczej nie „mniejsze”; str. 25 - albo pH albo odczyn – zwrot „odczyn pH” to „masło maślane”. Piszemy raczej „wartość pH roztworu” lub „odczyn roztworu”. Generalnie w pracy znaleźć można wiele zwrotów typowego dla żargonu przemysłowego ale jest już taka generalna „wada” prac o charakterze typowo aplikacyjnym, np. do pomiaru pH nie stosujemy „elektrody” (str. 49), a czujnika pH.
4. Str. 46 – autor podaje, że całkowita ilość immobilizowanego fotokatalizatora na siatkach wynosiła 560 g. Nie jest do końca jasne dla recenzenta czy jest ilość komercyjnego katalizatora P25 czy też masa katalizatora wraz z nośnikiem, którym była farba fotokatalityczna Titanium FA. W jaki sposób określano masę fotokatalizatora naniesionego na nośnikach?
5. Str. 47 – ile katalizatora zostało naniesione na watę kwarcową?
6. Str. 59 – Prowadząc badania warto czasem wykroczyć poza obszar, którym spodziewamy się uzyskać pozytywne wyniki badań. Tak jak w przypadku prób określenia wpływu zawartości fotokatalizatora na zmiany stężenia fenolu w roztworze. Szkoda zatem, że doktorant nie pokusił się o próbę z dodatkiem 3 g/dm<sup>3</sup> fotokatalizatora. Ponadto, skoro, jak zauważa autor dysertacji, „pomiędzy stężeniami 1g/dm<sup>3</sup> i 2 g/dm<sup>3</sup> znajdować się musi wartość graniczna,

przy której zwiększanie stężenie fotokatalizatora nie zwiększa efektywności oczyszczania wody”, warto było pokusić się o określenie położenia wspomnianego „punktu” granicznego. Szkoda również, że w badaniach operowano tylko zawartością fotokatalizatora w zawiesinie. Właściwym byłoby również określenie jej mętności. Trudno oczekiwać bowiem, że w warunkach przemysłowych będziemy mieli do czynienia wyłącznie z klarownymi roztworami.

7. Str. 76 – obecność jonów Mg w warstwie fotokatalitycznej wynikać może ze stosowania dolomitu jako napełniacza w farbie, a nie jak pisze doktorant z obecności zanieczyszczeń w napełniaczu wapiennym.

Powyższe uwagi, nie wpływają na pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej. Doktorant udowodnił, że posiada umiejętności niezbędne do samodzielnego wykonywania eksperymentów, wykorzystując przy tym nowoczesne metody analityczne.

**Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie o Stopniach i Tytułach Naukowych z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Piotra Wojciecha Brożka do jej publicznej obrony.**