

Dr hab. inż. Mariola Rajca
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
tel.: 32 237 29 81, email: mariola.rajca@polsl.pl

Gliwice, 12.10.2018 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Kacpra Marcela Szymańskiego
pt. „Zastosowanie ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych
w fotokatalitycznych reaktorach membranowych”
(promotor: prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia)**

Podstawa opracowania recenzji:

*Pismo Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 14.09.2018 nr WTiCh/A/331/2018*

Wybór tematyki rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej pana mgr inż. Kacpra Szymańskiego pt.: „Zastosowanie ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych w fotokatalitycznych reaktorach membranowych” jest aktualna i cieszy się dużym zainteresowaniem w technologii wody i ścieków. Zagadnienie ma charakter pracy naukowej przedstawiające nowoczesne rozwiązania poprawiające efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona rozprawa doktorska została napisana w języku polskim i obejmuje 145 stron. Praca ma klasyczny układ, składa się ze spisu treści, wstępu, części literaturowej i części doświadczalnej (podzielonych na osiem rozdziałów, z czego rozdział trzeci, szósty i siódmy podzielono na kilkanaście podrozdziałów). Ponadto, Doktorant zamieścił wykaz oznaczeń i symboli, zestawienie literatury (131 pozycji), spis 9 tabel i 67 rysunków, dorobek naukowy Doktoranta oraz streszczenie pracy w języku polskim i angielskim. Podział pracy na poszczególne części jest klarowny.

Cel i zakres rozprawy

Rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom wpływu różnych warunków procesu na właściwości transportowe i separacyjne ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych podczas ich eksploatacji w fotokatalitycznym reaktorze membranowym.

W pracy Doktorant postawił cel główny: *określenie wpływu procesu na blokowanie (fouling) oraz stabilność ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych, określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń z roztworów modelowych, wody powierzchniowej i ścieków komunalnych* oraz sformułował cele szczegółowe, które obejmowały obszerny zakres pracy dotyczący realizacji 4 zagadnień:

1. określenie wpływu warunków hydraulicznych procesu (prędkości przepływu nadawy i ciśnienia transmembrańowego), a także dawki i rodzaju fotokatalizatora na blokowanie i stabilność membran;
2. określenie odporności membran ceramicznych z warstwą separacyjną wykonaną z różnych materiałów (TiO_2 , ZrO_2) na ścieranie przez cząstki fotokatalizatora podczas długoterminowej eksploatacji w FRM;
3. ocenę rodzaju (roztwór modelowy kwasów huminowych, woda powierzchniowa z jeziora, ścieki komunalne po oczyszczaniu biologicznym) i składu nadawy (pH, obecność kationów i anionów nieorganicznych) na efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych w FRM;
4. porównanie fotokatalitycznego rektora membranowego z układami hybrydowymi UVC/ H_2O_2 -UF oraz fotoliza UVC-UF w odniesieniu do efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych, ekotoksyczności oraz blokowania membrany.

Doktorant dokonał weryfikacji trzech hipotez dotyczących zmian strumienia permeatu podczas filtracji zawiesiny TiO_2 , prowadzącej do jego wzrostu w porównaniu do wyznaczonego J_{max} dla wody ultraczystej. Na drodze eliminacji dwóch postawionych hipotez (jedna dotyczyła wpływu warunków hydraulicznych na tworzenie placka filtracyjnego, a druga superhydrofilowości TiO_2) udowodnił trzecią hipotezę, że to mechaniczne ścieranie warstwy naskórkowej membran przez cząstki fotokatalizatora prowadzi do powiększania się istniejących porów bądź formowaniu nowych, co potwierdził badaniami chropowatości powierzchni membran i zmian retencji związków modelowych.

Charakterystyka rozdziałów pracy

Pracę doktorską rozpoczyna krótki wstęp, w którym uwagę zwrócono na problem zanieczyszczenia wód i powstawania ogromnych ilości ścieków, zawierających toksyczne zanieczyszczenia organiczne. Przedstawiono potrzeby opracowania nowoczesnych metod technologicznych pozwalających na skuteczną eliminację zanieczyszczeń z wód i ścieków, co przedkłada się na szeroko pojętą ochronę środowiska. Zaproponowano, że rozwiązaniem może być technologia łącząca zaawansowane metody utleniania i procesy membranowe.

Rozdziały 1-4 dotyczą części literaturowej związanej z podjętym tematem pracy. W rozdziałach 1 i 2 Autor przedstawia podstawy fotokatalizy heterogenicznej a także ciśnieniowych procesów membranowych, w tym charakterystykę stosowanych membran w tych procesach. Autor zwraca uwagę na zalety i wady membran polimerowych i ceramicznych, wyciągając wniosek, że to membrany ceramiczne mają więcej zalet w porównaniu do membran polimerowych. Rozdział 3 i jego podrozdziały szeroko opisują fotokatalityczne reaktory membranowe: stosowane konfiguracje, zjawiska towarzyszące filtracji membranowej (polaryzacja membranowa, fouling) i czynniki wpływające na te zjawiska. W podrozdziałach 3.3. i 3.4. przedstawiono przegląd literatury światowej dotyczącej odpowiednio stabilności membran w FRM oraz praktycznych zastosowań różnych konfiguracji FRM w oczyszczaniu wód i ścieków, w tym badań dla FRM prowadzonych w macierzystym Instytucie Doktoranta. Część literaturową zamyka rozdział 4 podsumowujący wiadomości w nim zawarte, wskazując na luki, sprzeczności i braki w badaniach, uzasadniając tym samym słuszność podjęcia tematyki badawczej w niniejszej pracy doktorskiej.

Kolejne rozdziały 5-8 dotyczą części doświadczalnej. W rozdziale 5 przedstawiono cel główny oraz cele szczegółowe pracy. Rozdział 6 i jego podrozdziały przedstawiają szczegółowy opis metodyki badań. Scharakteryzowano materiały (membrany, fotokatalizatory, wodę powierzchniową i ścieki komunalne) i odczynniki. Autor zastosował w badaniach cztery rodzaje membran ceramicznych, tj.: MF FiltaniumTM, dwie membrany UF FiltaniumTM (o granicznej masie cząsteczkowej 100 kDa i 5 kDa) oraz UF INSIDE

CéRAM™ (5 kDa). Materiałem warstwy separacyjnej i nośnej trzech pierwszych membran był $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$, zaś czwartej Zr/TiO_2 . Zastosowano również cztery rodzaje fotokatalizatorów: AEROXIDE® TiO_2 P25 firmy Evonik (Niemcy), ST-01 firmy Ishihara Sangyo (Japonia) oraz dwa fotokatalizatory własne A700 i A800, wytworzone poprzez kalcynację amorficznego ditlenku tytanu pochodzącego z linii produkcyjnej bieli tytanowej w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A.. Przedstawiono skład roztworu modelowego oraz wody powierzchniowej i ścieków komunalnych użytych w badaniach. W podrozdziale 6.2 Autor omówił instalację badawczą, zaprojektowaną do prowadzenia badań w skali laboratoryjnej. W kolejnych podrozdziałach 6.3. do 6.5. Autor przedstawił metody badań właściwości membran (Mikroskopia sił atomowych AFM, Laserowa mikroskopia skaningowa LSM i Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM), metody badań właściwości fotokatalizatorów (Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR/DRS oraz rozkład wielkości cząstek metodą „na mokro”) oraz metody analizy roztworów.

Interesująco przedstawiono kluczowy Rozdział 7 „Omówienie i dyskusja wyników”, który jest najbardziej obszerny, składający się z kilkunastu podrozdziałów ułożonych bardzo starannie i logicznie, tworzących ciąg materiału zawierających się informacji i wniosków. Autor rozpoczyna omówienie wyników podrozdziałami charakteryzującymi fotokatalizatory TiO_2 oraz nowe membrany użyte do badań. Uzyskane wyniki badań pozwoliły postawić hipotezy oraz stanowiły wartość referencyjną w pozostałych eksperymentach. W podrozdziałach 7.3. do 7.5. przedstawiono wyniki badań wpływu różnych warunków procesu (stężenie fotokatalizatora, prędkość przepływu nadawy, ciśnienie transmembranowe, rodzaj fotokatalizatora) na wielkość strumienia permeatu zastosowanych membran oraz określono stabilność membran ceramicznych w FRM. Badania pozwoliły Autorowi obalić dwie hipotezy dotyczące blokowania membran cząstkami fotokatalizatora, a udowodnić trzecią hipotezę, że cząstki fotokatalizatora powodują ścieranie powierzchni membran, zwiększając ich strumień permeatu, przy czym zależy to od materiału membrany i granicznej masy cząsteczkowej membran. Na podstawie otrzymanych wyników badań Autor dokonał wyboru membran do dalszych badań w układach hybrydowych podczas usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Podrozdział 7.6. szeroko opisuje wyniki badań usuwania kwasów huminowych w FRM, oczyszczania wody z jeziora Miedwie w FRM, układzie fotoliza UVC/UF i układzie UVC/ H_2O_2 /UF oraz oczyszczania ścieków komunalnych po oczyszczaniu biologicznym w tych samych układach, jakie zastosowano podczas oczyszczania wody powierzchniowej. Autor porównał jakość permeatów uzyskanych w układach hybrydowych dla wody powierzchniowej oraz ścieków i stwierdził, że obiecującym/lepszym rozwiązaniem jest układ UVC/ H_2O_2 /UF niż FRM, przy czym pamiętać trzeba o usunięciu pozostającego w układzie H_2O_2 i określeniu jakie produkty pośrednie powstają podczas procesu utleniania.

Część doświadczalną pracy kończy rozdział 8 - Podsumowanie. Rozdział ten jest bardzo dobrze opracowany. Wyciągnięto 11 prawidłowo sformułowanych wniosków, świadczących o krytycznym podejściu do badań i dojrzałości naukowej Doktoranta.

Język, stylistyka i szata graficzna pracy

Praca napisana jest poprawnym, technicznym językiem. Rozprawę czyta się lekko i dobrze. Szatę graficzną oceniam bardzo wysoko. Tabele są czytelne, mikrografie SEM membran są wyraźne i mają dodatkowy opis warstw w membranie (wskazanych strzałkami), co ułatwia prawidłowy i szybki odczyt, zdjęcia LSM i mikrografie AFM membran również są wyraźne i kolorowe, wykresy dotyczące strumienia permeatu są czytelne w wersji czarno-białej, zaś wykresy słupkowe (dotyczące retencji składników) wszystkie są w wersji kolorowej, co ułatwia śledzenie meritum zmian na wykresach. Część literaturowa jest zwięzła i konkretna, przedstawione na rysunkach schematy (niektóre kolorowe) są opracowane przy

pomocy zaawansowanych programów graficznych, co uatrakcyjnia pracę. Doktorant stosuje, przyjęte również w renomowanych czasopismach notacje cytowania literatury w tekście manuskryptu w nawiasach kwadratowych [].

W tekście występują bardzo nieliczne błędy edytorskie (tabela poniżej), które na tle poprawnej językowo pracy absolutnie nie stwarzają dyskomfortu przy jej czytaniu.

strona	Wiersz g-góra; d-dół	błąd	poprawa
5	10 g	chropowatośćpowierzchni	chropowatość powierzchni
6	13 g	chropowatośćpowierzchni	chropowatość powierzchni
20	8 d	myjącestosuje	myjące stosuje
21	6 g	forokatalizatorem	fotokatalizatorem
35	4 d	stosowanew	stosowane w
44	16 g	odzwierciedław	odzwierciedła w
79	14 d	100 heksploatacji	100 h eksploatacji
99	1 g i 3 d	Oczyszczaniewody	Oczyszczanie wody
105	14 g	badaniaoczyszczania	badania oczyszczania
109	13 d	podczasoczyszczania	podczas oczyszczania
114	4 d	zużywanydo	zużywany do
143	17 g	UVC/H ₂ O ₂ -UFstwierdzono	UVC/H ₂ O ₂ -UF stwierdzono

Merytoryczna ocena rozprawy

Podjęte przez Doktoranta badania mają charakter poznawczo – aplikacyjny. Autor uzyskał szereg wartościowych wyników, które mogą mieć istotne znaczenie dla opracowania założeń metody oczyszczania wody i ścieków w fotokatalitycznym reaktorze membranowym oraz w innych układach hybrydowych. Spośród wielu osiągnięć Autora pracy istotne są:

- badania potwierdzające wpływ ścierającego działania cząstek fotokatalizatora na membrany ceramiczne,
- badania potwierdzające, że bardziej skuteczną niż płukanie wsteczne metodą ograniczenia blokowania membran MF jest zastosowanie wysokich prędkości liniowych przepływu nadawy oraz
- badania porównawcze różnych układów hybrydowych oczyszczania wody powierzchniowej i ścieków, w których stwierdzono, że bardziej korzystnym rozwiązaniem jest układ fotoliza UVC/H₂O₂-UF niż fotokatalityczny reaktor membranowy FRM.

Uwagi dyskusyjne, komentarze i zapytania

Pytania, uwagi i wątpliwości dotyczące rozprawy doktorskiej mgr inż. Kacpra Szymańskiego, nie obniżające jej wysokiej oceny, są następujące:

- w podrozdziale 3.2.2.2. (str. 22) *Stężenie i rodzaj fotokatalizatora* – w drugim akapicie stwierdzono, że *cząstki fotokatalizatora o większych rozmiarach w mniejszym stopniu blokują membranę niż cząstki drobne* – taki wniosek wyciągnięto w wyniku prowadzonych badań w macierzystym Instytucie Doktoranta, proszę zatem o rozwinięcie tego komentarza i wytłumaczenie zaobserwowanych mechanizmów blokowania membran przez różne cząstki fotokatalizatora.
- Trudno jest porównać właściwości transportowe i separacyjne membran w FRM dla wszystkich badanych mediów tj. roztworu z kwasami huminowymi, wody powierzchniowej i podczyszczonych biologicznie ścieków komunalnych, ponieważ zastosowano inną membranę dla roztworu modelowego a inną dla wody powierzchniowej i ścieków. Dlaczego dla roztworu modelowego wybrano membranę F100 do FRM skoro badania wykazały lepszą wytrzymałość membrany I5 na ścieranie

przez cząstki fotokatalizatora (wykonanej z twardszego materiału ZrO_2), którą zastosowano dla wody powierzchniowej i ścieków komunalnych?

- Producent komercyjnego fotokatalizatora TiO_2 P25 podaje średni rozmiar cząstek 21 nm, a wyznaczony w pracy jednorodny rozkład wielkości cząstek o średnim rozmiarze wyniósł 4,2 μm , proszę skomentować powyższe, jaka jest struktura cząstek fotokatalizatora powodująca ścieranie powierzchni membrany.
- Podczas oczyszczania wody z jeziora Miedwie w FRM przy zastosowaniu dawki TiO_2 powyżej 1 g/dm^3 zaobserwowano zjawisko ekranowania, zaś w roztworze modelowym przy zastosowaniu tych samych dawek fotokatalizatora zjawisko nie występowało, jak można wytłumaczyć tak różną tendencję?
- Czy przeprowadzono identyfikację produktów pośrednich powstających podczas utleniania związków organicznych w badanych mediach?
- W instalacji badawczej zamontowany był układ chłodzący – jaka była temperatura płynącego medium przez membranę? Zamontowany był również układ grzewczy do podgrzania środka myjącego – jaki środek myjący zastosowano i do jakiej temperatury został podgrzany?

Komentarze i drobne uchybienia

rys. 4 – na rysunku przedstawiono trzy konfiguracje/schematy fotokatalitycznych reaktorów membranowych z fotokatalizatorem w zawieszynie: 1) naświetlanie w zbiorniku nadawy, membrana za zbiornikiem, 2) naświetlanie w module membranowym, 3) naświetlanie w dodatkowym fotoreaktorze pomiędzy zbiornikiem nadawy a membraną – zabrakło mi w tym zestawie układu: naświetlanie i membrana w tym samym zbiorniku?

rys. 5 – rysunek przedstawia schemat fotokatalitycznego reaktora membranowego z fotokatalizatorem unieruchomionym w/lub na membranie, poniżej którego pokazano dwa sposoby umiejscowienia cząstek fotokatalizatora w module membranowym – dla przejrzystości rysunku można było wskazać strzałką miejsce dolnego schematu (modułów membranowych) w górnym schemacie.

Rozdz. 3.4. w tytule rozdziału można było dodać: – przegląd literatury światowej – ze względu na to, że rozdz. 3.1. również mówi o konfiguracjach fotokatalitycznych reaktorów membranowych

Rozdz. 6.2. str. 51 – w drugim akapicie przedstawiono parametry prowadzenia eksperymentu efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworu modelowego wybrane na podstawie badań wstępnych, których nie zaprezentowano w niniejszej pracy, a dopełnieniem tych danych byłby załącznik do pracy lub odniesienie do pozycji literaturowej jeśli wyniki zostały gdzieś opublikowane.

Rys. 54 – lekturę pracy znacząco ułatwiłoby podanie wartości pH na rysunku.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Powyższe uwagi, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają mojej pozytywnej i wysokiej oceny rozprawy doktorskiej. Należy podkreślić, że Doktorant osiągnął wytyczony główny cel pracy a cele szczegółowe również zostały w moim przekonaniu w pełni zrealizowane. Autor prawidłowo sformułował problem naukowy oraz przedstawił plan jego rozwiązania (kolejność i zakres badań), który systematycznie realizował. Wykazał się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia badań naukowych o dużym stopniu złożoności oraz bardzo dobrze opanował metodykę badawczą i analityczną stosując szereg nowoczesnych technik pomiarowych i eksperymentalnych. W swojej pracy Doktorant wykazał wiedzę z zakresu charakteryzowania morfologii i topografii membran, ich właściwości transportowych i separacyjnych, a także umiejętności oceny właściwego doboru układu hybrydowego do oczyszczania konkretnego medium.

Uważam, że mgr inż. Kacper Szymański podjął w swej rozprawie ważne i oryginalne zagadnienie naukowe, a przedstawione wyniki badań stanowią wartościowy materiał, zaś szereg opublikowanych prac w czasopismach o międzynarodowym zasięgu oraz dodatkowo uzyskany patent i zgłoszenia patentowe plasują rozprawę wśród ważnych prac w inżynierii środowiska.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Kacpra Szymańskiego spełnia wymagania określone w ustawie z dnia 14.03.2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882). Wnoszę, zatem o przyjęcie rozprawy przez Radę Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony, a w przypadku jej pozytywnego przebiegu o nadanie Panu mgr inż. Kacprowi Szymańskiemu stopnia doktora nauk technicznych.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Kacpra Szymańskiego. Podstawą wniosku jest wysoki poziom rozprawy i bogaty dorobek naukowy, obejmujący 7 artykułów w czasopismach z bazy JCR (w 4 publikacjach mgr inż. Kacper Szymański jest pierwszym autorem), 1 rozdział w Monografii, 1 patent i 5 zgłoszeń patentowych, 16 wystąpień na konferencjach, doświadczenie w realizacji projektów badawczych, odbyty staż zawodowy oraz zdobyte nagrody i wyróżnienia.

Marcin Pajca