

Prof.dr hab. inż. Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ, prof.zw.PWr
Politechnika Wroclawska
Wydział Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
Tel.: +48 71 3202502
Fax.: +48 71 3282980
e-mail: malgorzata.kabsch-korbutowicz@pwr.edu.pl

Wrocław, 1 października 2018 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kacpra Szymańskiego
pt. „Zastosowanie ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych
w fotokatalitycznych reaktorach membranowych”.

Podstawa opracowania

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 14 września 2018 r. zgodnie z uchwałą Rady Wydziału.

Celowość podjęcia tematu

Coraz wyższe wymagania stawiane wodom wykorzystywanym w różnych dziedzinach życia, jak i ściekom odprowadzanym do środowiska lub stanowiącym alternatywne źródło wody powodują, że do usuwania z nich wybranych grup zanieczyszczeń stosowane są zaawansowane procesy technologiczne. Zalicza się do nich także techniki membranowe, które dzięki swojej specyfice pozwalają na eliminację szerokiego spektrum zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych i biologicznych. W technologii oczyszczania wody i ścieków najczęściej stosowane są procesy membranowe, w których siłą napędową jest różnica ciśnień (mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF)), a membrany wytwarzane są z polimerów. W ostatnim okresie coraz częściej stosowane są membrany nieorganiczne, w tym przede wszystkim ceramiczne, które dzięki różnorodnym zaletom zdobywają coraz większy sektor rynku membran stosowanych do oczyszczania wody i ścieków. W celu wzrostu skuteczności oczyszczania wody lub ścieków na membranach oraz ograniczenia niekorzystnego zjawiska ich blokowania (*foulingu*), które skutkuje spadkiem wydajności hydraulicznej systemu, stosowane są zintegrowane procesy membranowe, stanowiące połączenie technik separacji membranowej oraz innych procesów o charakterze fizyczno-chemiczno-biologicznym. Do tych procesów zalicza się m.in. zaawansowane procesy utleniania.

Autor przedstawionej do oceny rozprawy podjął badania nad oceną przydatności zintegrowanego procesu membranowego, łączącego niskociśnieniowe procesy membranowe (mikro- i ultrafiltrację) oraz fotokatalizy z wykorzystaniem TiO_2 , czyli tzw. fotokatalitycznego reaktora membranowego, do usuwania z roztworów wodnych wybranych związków organicznych. W badaniach zastosowano membrany ceramiczne, które w ostatnich latach zaczynają wypierać z układów oczyszczania wody i ścieków membrany polimerowe. Wynika to przede wszystkim z odporności membran nieorganicznych na działanie czynników mechanicznych, chemicznych i biologicznych. Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tak aktualnej tematyce jest zatem jak najbardziej uzasadniona.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca liczy 145 numerowanych strony i zawiera 67 rysunków, 9 tabel, spis 131 cytowanych prac, spis stosowanych oznaczeń oraz wykaz tabel i rysunków. Praca uzupełniona jest o zestawienie dorobku naukowego Doktoranta oraz streszczenie pracy po polsku i angielsku. Spośród cytowanej literatury, blisko 1/3 pozycji została opublikowana w ciągu ostatnich 3 lat i, z nielicznymi wyjątkami, są to opracowania obcojęzyczne.

Rozprawę podzielono na 8 rozdziałów zawierających przegląd literatury, cel i zakres pracy, opis stosowanych metod badawczych, prezentację i analizę wyników badań oraz podsumowanie i wnioski końcowe. Zasadniczy tekst pracy poprzedzony jest wstępem.

W rozdziale pierwszym Autor przedstawił podstawowe informacje na temat procesu fotokatalizy heterogenicznej, w tym omówił zasadę procesu oraz najczęściej stosowane katalizatory.

Rozdział 2. wprowadza czytelnika w tematykę separacji membranowej. Omówiona została systematyka membran, zasada rozdziału strumieni na membranach oraz porównano zalety i wady membran polimerowych i ceramicznych.

W rozdziale 3. szczegółowo zaprezentowano rodzaje fotoreaktorów membranowych (FRM) oraz na podstawie zgromadzonej literatury przeanalizowano czynniki powodujące występowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej i *foulingu* membran eksploatowanych w tych systemach. Znajomość przyczyn występowania tych zjawisk, skutkujących przede wszystkim spadkiem wydajności membran, jest kluczowa dla właściwej eksploatacji wszystkich, w tym fotokatalitycznych, reaktorów membranowych. Skuteczna eksploatacja membran związana jest także z ich odpornością na mechaniczne lub chemiczne zniszczenie. Tym zagadnieniom poświęcono kolejny podrozdział pracy. W końcowej części rozdziału 3. Autor omówił przykłady wykorzystania fotokatalitycznych reaktorów membranowych stosowanych do usuwania wybranych zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków. Prezentowane badania prowadzone były w licznych ośrodkach naukowych, w tym także w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT, który jest znaczącym centrum badań nad wykorzystaniem FRM.

Rozdział 5. zawiera sformułowany przez Autora cel pracy oraz zakres badań wykonanych w ramach prezentowanej dysertacji.

Rozdział 6. zawiera opis metodyki prowadzonych badań. W rozdziale tym szczegółowo zaprezentowano zastosowane w badaniach membrany, fotokatalizatory, odczynniki użyte do przygotowania roztworów modelowych lub roztwory rzeczywiste, jak również sposób prowadzenia testów. W dalszej części rozdziału Autor scharakteryzował wykorzystane metody analiz i przedstawił zastosowane procedury analityczno-pomiarowe.

W rozdziale 7. przedstawiono uzyskane wyniki badań oraz przeprowadzono ich wnikliwą analizę. W podrozdziale 7.1. scharakteryzowano 4 użyte w badaniach fotokatalizatory, spośród których 2 były materiałami komercyjnymi, zaś kolejne 2 zsyntetyzowano na potrzeby prowadzonych badań w laboratorium, w którym Doktorant prowadził badania. Wykazano, że stosowane fotokatalizatory różniły się zarówno budową chemiczną, jak i wielkością cząstek.

W podrozdziale 7.2. Autor porównał budowę oraz właściwości stosowanych membran ceramicznych. Ten etap badań prowadzony był dla 1 membrany mikrofiltracyjnej (0,2 μm) oraz 3 membran ultrafiltracyjnych (MWCO 100 i 5 kDa), przy czym 2 użyte w testach membrany 5 kDa różniły się materiałem z którego wytworzona została ich warstwa separacyjna. Przeprowadzone badania pokazały, że testowane membrany różnią się strukturą wewnętrzną, co miało także wpływ na stwierdzone w kolejnym etapie różnice w ich właściwościach transportowych w stosunku do wody ultraczystej. Ten etap badań wstępnych zakończono określeniem właściwości separacyjnych membran w stosunku do związków modelowych o różnych masach cząsteczkowych.

Podrozdział 7.3 zawiera prezentację i omówienie wyników badań nad oceną wpływu wybranych parametrów procesowych (rodzaj membrany, stężenie fotokatalizatora P25, prędkości przepływu stycznego oraz wartości ciśnienia transmembrańowego) na właściwości transportowe oraz podatność na *fouling* stosowanych w FRM membran ceramicznych. Efektem tych badań było wykazanie iż obecność w nadawie (woda ultraczysta) fotokatalizatora TiO_2 może powodować wzrost strumienia permeatu w wyniku ścierania warstwy separacyjnej membran. Wykazano także, że wzrost prędkości przepływu stycznego nadawy (woda ultraczysta + TiO_2) przy powierzchni membrany ultrafiltracyjnej nie wpływał na zmianę wielkości strumienia permeatu, podczas gdy w przypadku użycia membrany mikrofiltracyjnej większe

119

prędkości przepływu stycznego pozwalały na uzyskanie strumienia permeatu większego niż zmierzony przy filtracji wody ultraczystej. Dla wszystkich testowanych membran wzrost wartości ciśnienia transmembranowego skutkował wzrostem strumienia permeatu, jednakże dla membrany MF charakter tych zmian zależał od prędkości przepływu stycznego cieczy.

Jedną z zalet przemawiających za stosowaniem membran ceramicznych jest ich odporność na działanie czynników mechanicznych i chemicznych co przekłada się na znacznie dłuższy, niż ma to miejsce przy stosowaniu membran polimerowych, czas eksploatacji. W podrozdziale 7.4 Autor omówił badania, których celem było sprawdzenie, czy membrany ceramiczne używane w FRM nie ulegają destrukcji na skutek przepływu przy ich powierzchni roztworów zawierających fotokatalizator TiO_2 . Wykonane testy separacji substancji wzorcowych, jak i analizy przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM) i sił atomowych (AFM) pokazały iż cyrkulująca przy powierzchni membrany zawiesina fotokatalizatora powoduje ścieranie warstwy naskórkowej membran, czego konsekwencją jest pogorszenie ich właściwości separacyjnych i wzrost chropowatości powierzchni. Badania te pokazały, że użycie membrany ceramicznej posiadającej warstwę separacyjną wytworzoną z bardziej twardego niż TiO_2 materiału (np. ZrO_2) pozwala na ograniczenie zjawiska degradacji membrany. W ostatnim etapie tej serii badań (podrozdział 7.5) Doktorant wykazał, że rodzaj stosowanego w FRM fotokatalizatora nie miał istotnego wpływu na zmiany właściwości transportowych membrany podczas filtracji wody ultraczystej.

Podrozdział 7.6 zawiera wyniki i omówienie badań nad wykorzystaniem FRM z membranami ceramicznymi do usuwania substancji organicznych z roztworów modelowych oraz z wody naturalnej i ścieków po biologicznym oczyszczaniu. Roztwory modelowe zawierały substancje humusowe – naturalne substancje organiczne obecne powszechnie w wodach i ściekach. W testach tych oceniono wpływ obecności substancji organicznych na zmiany właściwości separacyjnych i transportowych membran ceramicznych w FRM. Analizowano wpływ prędkości przepływu stycznego nadawy, stężenia fotokatalizatora oraz czasu eksploatacji systemu. Dodatkowo, co jest bardzo istotnym i wartościowym elementem pracy, przeanalizowano jak odczyn roztworu oraz zawartość jonów nieorganicznych wpływa na strumień permeatu i skuteczność separacji substancji organicznych. Przeprowadzone badania wykazały, że o separacji substancji humusowych w FRM decyduje zarówno ich adsorpcja na powierzchni fotokatalizatora, jak i fotokatalityczny rozkład. Wykazano także, że separacja roztworów zawierających substancje humusowe o odczynie kwasowym lub obojętnym pozwala na uzyskanie znacznie lepszych efektów i mniejszą intensywność *foulingu* niż to ma miejsce podczas filtracji roztworów alkalicznych. Także obecność w oczyszczanym roztworze typowych dla wód naturalnych kationów i anionów wpływała na zmiany właściwości separacyjnych i transportowych membrany ceramicznej eksploatowanej w FRM. Podsumowaniem tego etapu badań były eksperymenty oczyszczania wody naturalnej z jeziora Miedwie. Szkoda jednak, że badania te nie zostały przeprowadzone z użyciem takiej samej membrany, jaka była użyta dla testów z roztworami modelowymi. Pozwoliłoby to na weryfikację uzyskanych wcześniej wyników badań. Bardzo ciekawym fragmentem pracy są zaprezentowane badania nad oczyszczaniem wody z jeziora Miedwie z użyciem procesu fotolizy UVC-UF i UVC/ H_2O_2 -UF oraz porównanie uzyskanych skuteczności oczyszczania wody i właściwości transportowych membrany ceramicznej ze zmierzonymi podczas procesu z FRM. Zaprezentowane wyniki badań wskazują, że proces UVC/ H_2O_2 -UF pozwala na bardzo skuteczne oczyszczenie wody przy jednoczesnym wyeliminowaniu problemu związanego z zagospodarowaniem koncentratu bogatego w TiO_2 .

Podrozdział 7.6.3. poświęcono omówieniu wyników badań nad zastosowaniem FRM do doczyszczania ścieków po biologicznym oczyszczaniu oraz porównaniu skuteczności tego procesu z efektami uzyskanymi w zintegrowanych procesach UVC-UF i UVC/ H_2O_2 -UF. We wszystkich tych procesach stosowano membranę ceramiczną 5kDa z warstwą separacyjną wytworzoną z ZrO_2 . W testach oczyszczania ścieków z użyciem FRM przeanalizowano wpływ stężenia fotokatalizatora na zmianę strumienia permeatu oraz stopień obniżenia stęże-

nia OWO i wykazano, że wzrost zawartości TiO_2 w nadawie skutkuje wyższą skutecznością separacji związków organicznych, lecz nie ma istotnego wpływu na strumień permeatu. Oczyszczanie ścieków w procesach UVC-UF i UVC/ H_2O_2 -UF pokazało, że podatność membrany ceramicznej na blokowanie była większa niż to stwierdzono podczas stosowania FRM. Wykazano także, że doczyszczanie ścieków z wykorzystaniem FRM lub w procesie UVC/ H_2O_2 -UF (przy zachowaniu optymalnych parametrów procesowych) pozwala na uzyskanie permeatu o porównywalnej jakości. Należy jednak mieć świadomość, że permeat ten może zawierać H_2O_2 , którego obecność jest niepożądana. Biorąc pod uwagę fakt, iż zarówno utlenianie fotokatalityczne, jak i proces UVC/ H_2O_2 prowadzą do powstania małowcząsteczkowych związków organicznych o potencjalnej toksyczności, w kolejnej części pracy omówiono wyniki badań ekotoksykologicznych permeatów. Wykazano, że powstałe podczas oczyszczania ścieków w FRM produkty pośrednie są bardziej toksyczne w stosunku do skorupiaków niż te powstałe podczas oczyszczania ścieków z wykorzystaniem układu UVC/ H_2O_2 -UF.

W rozdziale 8. Autor sformułował 11 wniosków wynikających z przeprowadzonych badań.

Merytoryczna ocena rozprawy

Zdaniem recenzenta tematyka pracy jest oryginalna i bardzo interesująca. Praca jest napisana poprawnie, jasno i jest podzielona na logicznie ułożone rozdziały. Na podkreślenie zasługuje zrealizowanie obszernego zakresu badań.

Za główne osiągnięcia Autora pracy uważam:

- wykazanie przydatności ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych do ich zastosowania w fotokatalitycznych reaktorach membranowych,
- określenie wpływu rodzaju typu membrany, rodzaju fotokatalizatora oraz wybranych parametrów procesowych na intensywność blokowania membran ich odporność na zniszczenie warstwy separacyjnej, co ma przełożenie na skuteczność separacji zanieczyszczeń,
- określenie wpływu zawartości typowych jonów nieorganicznych na skuteczność eliminacji substancji humusowych przy użyciu FRM,
- przeprowadzenie badań oczyszczania wody naturalnej i ścieków po biologicznym oczyszczeniu z wykorzystaniem FRM i porównanie uzyskanych efektów z tymi dla procesów UVC-UF i UVC/ H_2O_2 -UF,
- wykazanie, iż permeaty po procesie FRM i UVC/ H_2O_2 -UF mogą charakteryzować się toksycznością w stosunku do organizmów żywych.

Pragnę podkreślić, że Doktorant jest współautorem 7 publikacji w renomowanych czasopismach z IF, 1 monografii, 16 wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz 1 patentu i 5 zgłoszeń patentowych. Brał także udział w realizacji 3 projektów badawczych.

Uwagi dyskusyjne i uchybienia

Rozprawa jest zredagowana logicznie i napisana zwięźle. Dyskusja uzyskanych wyników badań prowadzona jest w sposób bardzo dojrzały, co wskazuje na dobre przygotowanie Doktoranta i znajomość tematyki. W tekście dostrzeżono nieliczne usterki redakcyjne oraz inne uchybienia.

Poniższe pytania, uwagi i wątpliwości, nie obniżające mojej bardzo pozytywnej oceny rozprawy, mogą pomóc Autorowi w przyszłej pracy.

- Wskazane by było podanie pełniejszej charakterystyki używanej lampy UV. Znajomość dominującej długości emitowanej fali mogłoby w przyszłości pozwolić na zastosowanie w FRM diod LED zamiast lamp rtęciowych.
- Ponieważ dla membran UF wykazano, że wzrost prędkości nadawy zawierającej fotokatalizator nie poprawia właściwości transportowych membrany, a skutkuje ścieraniem jej

1007

warstwy separacyjnej, czy możliwe jest zastosowanie w FRM mniejszych, niż stosowano w prowadzonych testach, prędkości przepływu stycznego?

- Czy badania nad usuwaniem substancji humusowych w FRM poprzedzone były separacją tych związków na membranie ceramicznej (bez fotokatalizatora)? Substancje humusowe mają charakter hydrofobowy i osadzając się na membranie mogą, niezależnie od obecności fotokatalizatora powodować spadek strumienia (dotyczy to np. rys. 50).
- Z czego wynikało użycie w badaniach nad oczyszczaniem wody z jeziora Miedwie membrany I5, zamiast membrany F100, którą wykorzystywano podczas badań na roztworach modelowych. Uniemożliwia to pełną weryfikację uzyskanych wyników badań w seriach z roztworami modelowymi.
- Wskazany byłby bardziej szczegółowy opis sposobu prowadzenia badań w układach UVC-UF i UVC/H₂O₂-UF.
- Uważam, że głównym wskaźnikiem obrazującym zmiany zawartości substancji humusowych powinno być stężenie OWO lub RWO, a nie absorbancja UV₂₅₄ (np. rys. 51, 53). Jak sam Autor napisał, w wyniku stosowanych procesów utleniania dochodzi do zmiany budowy związków organicznych, co powoduje, że absorbują mniej promieni UV, ale niekoniecznie oznacza to, że zostały usunięte z roztworu.

Podsumowanie i wniosek końcowy

W podsumowaniu recenzji pragnę podkreślić, że bardzo wysoko oceniam pracę przedstawioną mi do recenzji. Na tę ocenę zasługuje teoretyczny i doświadczalny wkład Autora, jak i praktyczne znaczenie uzyskanych wyników rozprawy doktorskiej. Uważam, że mgr inż. Kacper Szymański rozwiązał oryginalny problem naukowy, który został jasno sformułowany w przedłożonej mi do oceny rozprawie pt. „Zastosowanie ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych w fotokatalitycznych reaktorach membranowych”.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Kacpra Szymańskiego spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy. Wnoszę zatem o przyjęcie pracy przez Radę Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Jednocześnie, uwzględniając jakość przeprowadzonych badań oraz poziom recenzowanej dysertacji, jak również fakt iż, wyniki przeprowadzonych badań zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, mogę stwierdzić że jest to praca ponadprzeciętna i w związku z tym wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału o wyróżnienie pracy (o ile spełnione będą wszystkie wymogi formalne wynikające z odpowiedniej uchwały Rady WTiCh).

Klesca - Korbetowicz