



Częstochowa, 12.01.2023

dr hab. inż. Iwona Zawierucha, prof. UJD
Instytut Chemii
Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych
Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamila Ziuziakowskiego „Technologie oczyszczania ścieków z procesów galwanicznych” zrealizowanej w ramach I edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” (współpraca Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i Przedsiębiorstwa Wielobranżowego Galkor Sp. z o.o.)

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Kamila Ziuziakowskiego wykonanej pod kierunkiem promotora prof. UAM dr hab. Włodzimierza Urbaniaka jest opracowanie innowacyjnych rozwiązań prowadzących do optymalizacji technologii systemu odzysku wody technologicznej w galwanizerni. Podjęty przez Pana mgr inż. Kamila Ziuziakowskiego temat badań związany z zaprojektowaniem nowych metod oczyszczania wód procesowych w systemach zamkniętego obiegu wody w galwanotechnice, pozwalający na optymalizację technologii odzysku wody w galwanizerni, uważam za istotny, a poszukiwanie innowacyjnych rozwiązań przyczyniających się do zwiększenia efektywności systemu ma znaczenie zarówno w aspekcie ekonomicznym jak i w aspekcie środowiskowym. Na uwagę zasługuje praktyczny i wdrożeniowy charakter pracy Pana mgr inż. Kamila Ziuziakowskiego.

Ocena formalna pracy

Przedstawiona do recenzji praca obejmuje ponumerowane 168 stron maszynopisu, w tym wprowadzenie, część literaturową oraz część doświadczalną rozprawy doktorskiej. Dodatkową część rozprawy stanowią nienumerowane załączniki. Część teoretyczna pracy zamieszczona została na



65 stronach, po których rozpoczyna się część doświadczalna. Część doświadczalna została podzielona na cztery niezależne kierunki badań dotyczące wskazanych punktów krytycznych technologii odzysku wody w galwanizerni, w tym metodyka, cel i zakres badań, opis stanowisk badawczych i proponowanych rozwiązań oraz określenie ich efektywności - stanowi to łącznie 68 stron maszynopisu. Pracę kończą podsumowanie i wnioski, spisy rysunków, schematów, tabel, wykresów i zdjęć, bibliografia, streszczenie w języku polskim i angielskim (łącznie 24 strony). W zamieszczonych załącznikach mieszczą się: przykłady bilansów zrzutu i ładunków oraz raporty z badań laboratoryjnych z celem danego badania, metodologią, graficzną ilustracją i wizualizacją otrzymanych wyników, dokumentacją fotograficzną oraz wnioskami z badań.

Praca napisana jest poprawnie pod względem językowym i stylistycznym, jednak czytając dokładnie prace wychwytiłam błędy interpunkcyjne i językowe tj: np. kropki na początki wiersza, „alkaiczny” zamiast „alkaliczny”, w wielu miejscach tekstu w pisowni wartości miar w procentach pojawia się niepotrzebna spacja pomiędzy podaną wartością a znakiem „%” zamiast zapisu łącznego zwyczajowo stosowanego w Polsce i zalecanego przez Radę Języka Polskiego, a także brak konsekwencji stosowania tych samych jednostek miar – np. raz jest dm^3 a raz litr (l).

Przyjętą przez Doktoranta kolejność rozdziałów i ich objętość, z pewnymi wyjątkami, można uznać za poprawną pod względem formalno-merytorycznym. Osobiście rekomendowałabym zamiast nazwy rozdziału „Wprowadzenie do badań”, zamieścić tytuł „Cel, tezy i zakres pracy” obrazujący słuszność planu badawczego podzielonego na cztery odrębne tematy. Cytowane piśmiennictwo obejmuje 140 pozycji związanych z podjętą tematyką badań. Jednak w mojej opinii Doktorant nie zachował należytej staranności w konsekwentnym cytowaniu numerów pozycji literaturowych, a niektóre prace wymienione w spisie literatury nie zostały zacytowane (np. pozycja 102, 103 czy 131). Jednak całościowy dobór literatury wskazuje na dobre przygotowanie teoretyczne Doktoranta do podjęcia tematyki badawczej i do napisania samej rozprawy.

Ocena merytoryczna pracy

Część literaturowa (4 rozdziały) stanowiąca dotychczasowy stan wiedzy dotyczący tematu rozprawy, opracowana jest w sposób obszerny i dojrzały. Scharakteryzowano procesy galwaniczne oraz omówiono procesy płukania w ciągu linii galwanicznej wraz ze zdefiniowaniem czynników wpływających na skuteczność i przebieg procesów płukania zanurzeniowego. Następnie



przedstawiono charakterystykę ścieków powstających w galwanizerni, akty prawne dotyczące odpadów i ścieków tej dziedziny przemysłu oraz wskazano metale specyficzne dla ścieków pogalwanicznych. Dokonano analizy procesów neutralizacji i podczyszczania ścieków pogalwanicznych ze szczególną charakterystyką technologii wymiany jonowej. Ponadto zaprezentowano techniki membranowe i instalacje wyparne stosowane w odsalaniu wody oraz omówiono rolę zamkniętego obiegu w galwanotechnice. Omawiana część literaturowa pracy jest dobrze napisana i czyta się ją z dużym zainteresowaniem. Doktorant przedstawił wszystkie zagadnienia na dobrym poziomie oraz podkreślił znaczenie omawianych kwestii dla głównego celu rozprawy jakim jest zaproponowanie rozwiązań prowadzących do optymalizacji technologii systemu odzysku wody w galwanizerni.

Część doświadczalna rozpoczyna się od rozdziału 5. zatytułowanego „Wprowadzenie do badań”, gdzie Doktorant na podstawie analizy funkcjonowania dotychczasowych instalacji dokonał identyfikacji 4 etapów (punktów krytycznych), których modyfikacja rokowała uzyskaniem najlepszych efektów w kontekście opracowania nowych rozwiązań dla oczyszczania wód procesowych i optymalizacji technologii odzysku wody w galwanizerni. W związku z tym plan badawczy opracowany przez Doktoranta traktował każdy z punktów krytycznych jako niezależny kierunek badań. Badania te obejmowały następujące zagadnienia:

1. Eliminacja zanieczyszczeń olejowych z kąpeli galwanicznych i wód popłucznych (rozdział 6),
2. Określenie ilości poszczególnych strumieni ścieków pogalwanicznych na podstawie bilansu zrzutów oraz bilansu ładunków (rozdział 7),
3. Metody podczyszczania wód popłucznych (rozdział 8),
4. Ograniczanie ilości solanki (rozdział 9).

Celem badań w ramach pierwszego zagadnienia było opracowanie skutecznej metody eliminacji olejów przez wskazanie właściwego materiału konstrukcyjnego urządzenia odolejającego dla galwanizerni wraz z rozwiązaniami technicznymi pozwalającymi na jego zastosowanie. Prace badawcze polegały na weryfikacji możliwości koalescencji cząsteczek oleju na powierzchni badanych materiałów i jego aglomeracji umożliwiającej



odseparowanie od roztworów kąpeli galwanicznych i wód popłucznych. W wyniku realizacji tych badań wykazano przydatność tworzyw polimerowych, w szczególności polipropylenu (PP), jako materiału do zastosowania we właściwym procesie odolejania. Opracowano metodę „uszczerbnienia” powierzchni polimerów za pomocą obróbki strumieniowo-ściernej, potwierdzono modyfikację badaniami struktury powierzchni oraz wykazano że tak zmodyfikowana powierzchnia znacznie poprawia efektywność procesów koalescencji cząsteczek oleju poprzez zwiększenie właściwości hydrofobowych oraz lipofilowych powierzchni polimerów. Wyznaczono również optymalny kąt nachylenia materiału pod względem skuteczności aglomeracji oleju wykorzystując pomiar szybkości spływu cieczy w zależności od stopnia nachylenia powierzchni. Osiągnięciem finalnym tego etapu badań było opracowanie konstrukcji pilotażowego urządzenia odolejającego wykonanego z modyfikowanego materiału PP i wykazanie jego efektywnego działania w skali produkcyjnej. Na szczególną uwagę zasługuje również fakt, że efekty tych badań skutkowały następującymi zgłoszenia patentowymi:

Ziuziakowski K., Ugorski H., Kazimierska A., Urbaniak W. (2022) „Sposób obróbki powierzchni tworzyw sztucznych”, (polskie zgłoszenie patentowe P.442267),

Ziuziakowski K., Ugorski H., Kazimierska A., Urbaniak W. (2022) „Odolejacz lamelowy” (polskie zgłoszenie patentowe P.442268).

W ramach drugiego zagadnienia Doktorant postawił sobie za cel opracowanie metody pozwalającej określić ilości generowanych ścieków z uwzględnieniem ich właściwości i podziału gwarantującego powtarzalność uśrednionego składu ścieków oraz wymaganych napływów wody technologicznej. Na przykładzie ciągu linii galwanicznej w technologii cynku alkalicznego Doktorant szczegółowo przedstawił procedurę przygotowania bilansu zrzutów oraz bilansu ładunków. W ten sposób dokonał opracowania narzędzi kalkulacyjnych pozwalających na właściwe zaprojektowanie instalacji neutralizacji ścieków oraz prowadzenie właściwej gospodarki wodno-ściekowej w galwanizerni. Ze względu na swoją użyteczność opracowane narzędzia kalkulacyjne (bilans ładunków, bilans zrzutów) zostały wdrożone w P.W. Galkor Sp. z o.o. na etapie ofertowania instalacji neutralizatora ścieków.

Kolejnym celem badań w ramach podczyszczania wód popłucznych była ocena skuteczności usuwania jonów cynku z wód popłucznych za pomocą



dostępnych handlowo żywic jonowymiennych w porównaniu do innowacyjnego kompozytu polimerowego, opracowanego w P.W. Galkor Sp. z o. o. i chronionego patentem:

Skotnicki T., Kazimierska A., Ziuziakowski K., Witt K., Urbaniak W., Radzymińska-Lenarcik E., Skórczewska K., Lewandowski K. (2018) Nowy kompozyt polimerowy na bazie poli(chlorku winylu) i sposób jego otrzymywania, (patent polski PL 237250).

Wykazano, że spośród badanych materiałów filtracyjnych najwyższy stopień redukcji stężenia cynku, niezależnie od technologii galwanicznej z jakiej pochodziły badane próby wód popłucznych, uzyskano w przypadku stosowania kationitu i żywicy chelatującej D1. Stąd też jako rozwiązanie praktyczne zarekomendowano podczyszczanie wód popłucznych w oparciu o instalację złożoną z dwóch rodzajów żywic jonowymiennych – kationitu i anionitu. Jednocześnie ukazano brak skuteczności kompozytu polimerowego w odniesieniu do wód płuczających charakteryzujących się niskim stężeniem cynku, zwłaszcza w technologii cynku kwaśnego. Dowiedzono jednak, że w miarę wzrostu stężenia cynku w roztworach, niezależnie od rodzaju realizowanej technologii galwanicznej, efektywność kompozytu rosła. Z tego względu i na fakt niskich kosztów jego wytworzenia Doktorant wskazuje możliwość zastosowania tego materiału do oczyszczania wstępnego wód popłucznych.

Ostatnim problemem do rozwiązania, z jakim mierzył się Doktorant, była duża ilość generowanej solanki i związane z tym wysokie koszty energetyczne i inwestycyjne instalacji wyparnych oraz koszty zagospodarowania odpadów. Stąd też postawiony cel to wskazanie alternatywnych metod redukcji ilości solanki. W ramach tych badań opracowano dwie nowe konfiguracje instalacji odzysku wody technologicznej prowadzące do ograniczenia ilości generowanej solanki oraz kosztów, w których zamiast wyparki zastosowano instalacje do nanofiltracji oraz odwróconej osmozy. Na podstawie szacunkowej analizy określono, że wyeliminowanie instalacji wyparnej i zastosowanie nanofiltracji lub trzeciego stopnia odwróconej osmozy pozwoli na redukcję kosztów inwestycyjnych systemu odzysku wody technologicznej na poziomie 25-35% oraz redukcję energochłonności instalacji o co najmniej 50%.



Podsumowując, główne osiągnięcia Doktoranta wynikające z przedstawionej rozprawy doktorskiej to: opracowanie i wdrożenie rozwiązania pozwalającego na skuteczną eliminację zanieczyszczeń olejowych z kąpeli galwanicznych i wód płuczających, sporządzenie algorytmów do prowadzenia właściwej gospodarki wodno-ściekowej w ramach galwanizerni wraz z możliwością automatyzacji procesów neutralizacji ścieków oraz projekt systemu ograniczenia stężenia metali w wodach płuczających. W ich efekcie osiągnięto znaczące zmniejszenie wodochłonności procesów galwanicznych realizowanych na podstawie technologii oferowanej przez P.W. Galkor Sp. z o.o.

Analizując całokształt pracy, opis wyników, podsumowanie i wnioski należy stwierdzić, że Doktorant osiągnął założone przez siebie cele badawcze i praktyczne pracy. Doktorant wykazał się umiejętnością analizy wyników badań, ich opracowania graficznego i syntetycznego podsumowania. Na wysoką ocenę zasługuje doświadczalny i aplikacyjny wkład Doktoranta w rozwiązanie omawianych problemów. Moją krytyczną uwagą w stosunku do części eksperymentalnej pracy jest brak dyskusji otrzymanych rezultatów w formie porównaniu wyników Doktoranta z innymi wynikami dostępnymi w przedmiotowej literaturze, zwłaszcza w aspekcie skuteczności odolejania i efektywności usuwania jonów cynku.

Inne wątpliwości i pytania szczegółowe:

- *Pewną niekonsekwencją jest dlaczego Doktorant poddaje modyfikacji stali nierdzewną i prezentuje wyniki badań laboratoryjnych otrzymane dla tego materiału chociaż sam wcześniej stwierdza „że tego typu modyfikacje stali nierdzewnej wpłynęłyby negatywnie na jej odporność korozyjną” – jaki był zatem cel poddawania stali obróbce strumieniowo-ściernej i czy w praktyce stosuje się taką obróbkę tego materiału?*
- *Dlaczego w Tabeli 6 dla kątów nachylenia 15° i 30° (dla oleju) wyniki przedstawione są dla niektórych materiałów w postaci czasu spływu a dla innych w postaci dystansu jaki pokonała kropla?*
- *Skąd wynikają rozbieżności w danych liczbowych dla ładunku jonów Na⁺ i OH⁻ przedstawionych w tabeli 13 a tymi w tekście (str. 112)?*
- *„Bardzo niskie koszty wytworzenia kompozytu polimerowego” – jakie są to koszty (nie jest dla mnie do końca jasne czy jest to wspomniany w tekście koszt*



około 100 zł/dm³?) i jaki jest stopień redukcji kosztów w porównaniu do komercyjnych żywic jonowymiennych?

Ocena końcowa

Mimo wyrażonych w recenzji uwag krytycznych i pewnych wątpliwości, które oczywiście mają charakter dyskusyjny, stwierdzam, iż rozprawa doktorska Pana mgr inż. Kamila Ziuziakowskiego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 187 *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. 2018 poz. 1668). W odniesieniu do tych zapisów stwierdzam, że rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr inż. Kamila Ziuziakowskiego w dyscyplinie nauki chemiczne. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Warsztat metodyczny zaproponowany przez Doktoranta był odpowiedni dla realizacji celów pracy, odpowiadający współczesnym standardom badań w tej dziedzinie. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, z możliwością zastosowania wyników badań naukowych w sferze gospodarczej. Spełnione zatem zostały wymagania merytoryczne, trafność podjętego tematu, innowacyjność i co najważniejsze aspekt wdrożeniowy uzyskanych wyników. Wartość całej pracy i poszczególnych jej fragmentów oceniam dobrze.

Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej i przedstawionej recenzji wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie Pana mgr inż. Kamila Ziuziakowskiego do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Zawierucha Inna