

Szczecin, 19. styczeń 2023 r.

Dr hab. inż. Anna Głowacka, prof. ZUT  
ZUT w Szczecinie  
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Katedra Inżynierii Środowiska

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Ziuziakowskiego

p.t.

### **„Technologie oczyszczania ścieków z procesów galwanicznych”**

Recenzję wykonano na zlecenie Dziekana Wydziału Chemicznego prof. dr. hab. inż. Macieja Kubickiego, z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pismem z dnia 21 listopada 2022r.

#### **Ocena tematyki pracy**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Kamila Ziuziakowskiego została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, pod kierunkiem Pana prof. UAM dr. hab. Włodzimierza Urbaniaka oraz w firmie P.W. Galkor Sp. z o.o., pod opieką Pani dr inż. Katarzyny Witt, w ramach I edycji programu Doktorat wdrożeniowy MNiSW nr 57/DW/2012/01/1 w latach 2017-2022. Rozprawa stanowi istotną część realizowanego przez P.W. Galkor Sp. z o.o. projektu POIR.03.02.01-04-0007/21 w zakresie oczyszczania ścieków i zamkniętego systemu odzysku wody technologicznej.

Tematyka rozprawy dotyczy weryfikacji złożań technologicznych oraz opracowania metodyki badań prowadzącej do optymalizacji odzysku wody technologicznej. W ramach doktoratu opracowano i wdrożono rozwiązania, które pozwoliły na: skuteczną eliminację zanieczyszczeń olejowych z kąpeli galwanicznych i wód płuczających; opracowanie algorytmów do prowadzenia właściwej gospodarki wodno-ściekowej w ramach galwanizerni wraz z możliwością automatyzacji procesów neutralizacji ścieków oraz ograniczenie stężenia metali w wodach płuczających.

Należy stwierdzić, że zagadnienia badawcze podjęte w rozprawie doktorskiej przez Pana mgr. inż. Kamila Ziuziakowskiego są aktualne i mieszczą się w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk chemicznych.

*Za cel pracy Doktorant przyjął „weryfikację dotychczasowych założeń technologicznych oraz zaproponowanie rozwiązań prowadzących do optymalizacji systemu odzysku wody technologicznej, a tym samym zwiększenie opłacalności inwestycyjnej technologii oferowanej przez P.W. Galkor Sp. z o.o.”*

Wybór tematyki rozprawy, jak i materiałów do badań należy uznać za trafny i uzasadniony w kontekście stanu aktualnej wiedzy na temat technologii oczyszczania ścieków z procesów galwanicznych.

### **Ocena formalna pracy**

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 168 stron, zawiera 7 rysunków, 16 schematów, 22 tabele i 12 wykresów. Zamieszczone w pracy rysunki, schematy i wykresy są czytelne i w zdecydowanej większości ilustrują wyniki badań własnych przeprowadzonych przez Doktoranta. Spis literatury liczy 140 pozycji, zgodne z tematyką rozprawy. W zdecydowanej większości są to pozycje aktualne, opublikowane w ostatniej dekadzie. Układ rozprawy jest klasyczny z podziałem na część literaturową i eksperymentalną, przy czym udział przeglądu literatury jest znaczący i wynosi ponad 53% całej pracy. Edycja pracy jest staranna, napisana jest ona poprawnym językiem.

Uwagę recenzenta zwrócił podział części graficznej rozprawy doktorskiej na rysunki, schematy i wykresy a powinno się w całej pracy stosować jednakowe nazewnictwo: rysunek lub rycina.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Pan mgr inż. Kamil Ziuziakowski część literaturową podzielił na 4 główne zagadnienia związane z charakterystyką procesów galwanicznych (rozdział 1), charakterystyką ścieków powstających w galwanizerni (rozdział 2), neutralizacją i podczyszczaniem ścieków pogalwanicznych (rozdział 3) i odsalaniem i zamkniętym obiegiem wody w galwanotechnice (rozdział 4).

Przemysł galwanotechniczny charakteryzuje wysoka wodochłonność. W galwanizerni, główne zapotrzebowanie na wodę generują procesy płukania, procesy przygotowania kąpeli procesowych, układy chłodzenia, uzupełnianie strat kąpeli oraz na procesy konserwatorskie. W zależności od przyjętej technologii w galwanizerni określa się częstotliwość wymian poszczególnych kąpeli procesowych (czyli ilość wody potrzebną do jej sporządzenia). Uzupełnienie strat kąpeli galwanicznych realizowane może być w oparciu o płuczki odzyskowe. Pozwala to na utrzymanie wysokiego stężenia kąpeli w pierwszej płuczce i ograniczenie zużycia wody oraz ilość generowanych ścieków.

Właściwie opracowany proces neutralizacji ścieków oraz dalsze, następujące po sobie etapy podczyszczania, pozwalają na skierowanie ścieków podczyszczonych do instalacji membranowych, które umożliwiają uzyskanie wody zdatnej do ponownego wykorzystania w linii galwanicznej.

Ścieki przemysłowe, należy poddać odpowiedniemu procesowi oczyszczania w celu redukcji stężeń zanieczyszczeń do poziomów pozwalających na bezpośredni zrzut (Dz.U. z 2019 r. poz. 1311 i Dz.U. z 2016 r. poz. 1757) lub prowadzenia gospodarki wodno-ściekowej oraz stosowanie skutecznej technologii neutralizacji lub skierowanie ich do zagospodarowania przez firmy zewnętrzne. W branży galwanotechnicznej, spełnienie warunków stawianych ściekom odprowadzanych do sieci kanalizacyjnej wymaga się dokładnego rozdziału ścieków. Przed rozpoczęciem klasyfikacji ścieków powstających w galwanizerni należy zapoznać się z procesami technologicznymi prowadzonymi w ramach linii galwanicznej.

W rozdziale 1 Doktorant szczegółowo przedstawił ocenę zapotrzebowania na wodę w procesach galwanicznych oraz opisał procesy płukania w ciągu linii galwanicznej i rodzaje płukania stosowane w galwanizerni. Jeden podrozdział poświęcił charakterystyce czynników wpływających na skuteczność oraz przebieg procesów płukania zanurzeniowego (wynoszenie kąpieli, czas płukania, ruch wody w wannach). Opisał również na podstawie literatury zapotrzebowanie na wodę płuczącą.

W rozdziale 2 Pan Kamil Ziuziakowski omówił ścieki powstające w galwanizerni w tym podstawowe zagadnienia dotyczące ich charakterystyki i występujących metali co stanowi przedmiot rozprawy doktorskiej.

Osobny podrozdział został poświęcony aktom prawnym dotyczącym odpadów i ścieków powstających w galwanizerni.

Doceniając wiedzę zgromadzoną w tym rozdziale przez Doktoranta należy jednak stwierdzić, że zabrakło w opisie przykładowych składów fizyko-chemicznych ścieków pochodzących z różnych galwanizerni oraz ich charakterystyki na poszczególnych etapach procesu technologicznego. Brak też jest danych literaturowych dotyczących składu ścieków po procesie oczyszczania. Dane te byłyby wyjściowymi do porównania z wynikami uzyskanymi w rozprawie doktorskiej przez Doktoranta.

Rozdział 3 poświęcony jest procesom neutralizacji i podczyszczaniu ścieków pogalwanicznych. Doktorant opisał również żywice jonowymienne. Opisał dobór technologii wymiany jonowymiennej. Wskazał, że na etapie projektowania instalacji należy rozważyć kwestie dotyczące warunków prowadzenia procesu, zakładanej efektywności wymiany jonowej, zastosowania jonitu oraz charakterystyki chemicznej czynnika roboczego.

Rozdział 4 jest niezwykle istotny z punktu widzenia tematyki rozprawy doktorskiej. Doktorant przedstawił w nim techniki oczyszczania ścieków galwanicznych w celu zawrotu ich do obiegu zamkniętego wody. W rozdziale tym Autor szczegółowo opisał techniki membranowe oraz instalacje wyparne stosowane w odsalaniu wody.

Szczególne nacisk mgr inż. Kamil Ziuziakowski położył na metody membranowe, które są przedmiotem obszernych badań prowadzonych na świecie.

Na podstawie przeglądu literatury Doktorant wskazał, że ścieki pogalwaniczne charakteryzują się wysokim stopniem zasolenia co w odniesieniu do ścieków po procesach chemicznej neutralizacji jest pochodną obecności w ściekach anionów (chlorki, siarczany, azotany), których redukcja do wymaganych zawartości w klasycznych metodach procesów neutralizacji jest niemożliwa.

W części eksperymentalnej dysertacji Doktorant zastosował oryginalne podejście wykorzystując różne materiały i ich modyfikację do odolejania ścieków. Założył, że podczas modyfikacji powierzchniowej polietylenu (PE), poli(chlorek winylu) (PCV), polipropylenu (PP) oraz stali nierdzewnej z wykorzystaniem obróbki strumieniowo-ściernej dochodzić będzie do zmniejszenia odporności stali na korozję. Dlatego w dalszej części badań do weryfikacji możliwości koalescencji cząstek oleju na powierzchni badanych materiałów i jego aglomeracji umożliwiającej odseparowanie od roztworów kąpieli galwanicznych i wód popłucznych zastosował tylko materiały z tworzyw sztucznych.

Doktorant w rozprawie nie przedstawił tezy/hipotezy badawczej.

Nasuwa się więc pytanie dlaczego w dysertacji nie ma tezy badawczej. W rozprawach doktorskich teza badawcza stanowi integralną jej część. Doktorant mógł sformułować tezę badawczą, ponieważ wcześniej wyniki badań zostały opatentowane, czyli miał przekonanie co do prawdziwości swoich założeń i mógł udowodnić, że procesy/technologie przedstawione w Rozprawie są prawdziwe.

Autor skupił się tylko na celu badań. Celem badań prowadzonych w ramach doktoratu wdrożeniowego była weryfikacja założeń technologicznych funkcjonujących w dotychczas stosowanych systemach oraz zaproponowanie nowych, innowacyjnych rozwiązań prowadzących do optymalizacji systemu odzysku wody technologicznej, a tym samym zwiększenia opłacalności inwestycyjnej technologii oferowanej przez P.W. Galkor Sp. z o.o.

Cel badań poparty jest szczegółowo opisanym programem badawczym.

Zaproponowany zakres prac jest wystarczający dla realizacji celu pracy. Jednakże w opinii recenzenta wskazane byłoby przeprowadzenie badań fizyko-chemicznych ścieków

pogalwanicznych przed procesem ich uzdatnienia oraz porównanie stężenia zanieczyszczeń w dotychczas stosowanych systemach oraz po wprowadzeniu wdrożenia.

Wydaje się, że przy tak przyjętym celu pracy próba oceny stopnia redukcji zanieczyszczeń byłaby korzystna w kontekście interpretacji wyników pracy i jednoznacznie wskazana zostałaby redukcja zanieczyszczeń i efektywność zaproponowanych procesów.

Opracowany przez Doktoranta plan badawczy jest bardzo szczegółowy i podzielony został na cztery niezależne kierunki badań. Każdy z nich dotyczył punktów krytycznych w technologii odzysku wody technologicznej w galwanizerni.

Doktorant jako punkty krytyczne wskazał:

- obecność zanieczyszczeń olejowych wnoszonych na powierzchni detali poddawanych obróbce;
- brak właściwego rozdziału ścieków na etapie ich zrzutu z linii galwanicznej;
- znaczną ilość generowanych osadów zawierających metale (uwaga: w rozprawie brak informacji na ich temat);
- wysoką ilość generowanej solanki.

Plan badawczy obejmował: eliminację zanieczyszczeń olejowych; rozdział ścieków galwanicznych wraz z opracowaniem narzędzi do prowadzenia gospodarki wodno-ściekowej, odzysk metali ze ścieków i osadów (uwaga: brak opisu i wyników badań); ograniczenie ilości solanki generowanej z systemu odzysku wody technologicznej.

Na podstawie punktów krytycznych i ich modyfikacji uzyskano najlepsze efekty w kontekście optymalizacji technologii odzysku wody w galwanizerni. Różnorodność zidentyfikowanych problemów wymagała zastosowania podziału części doświadczalnej na prace w zakresie eliminacji zanieczyszczeń olejowych, opracowania narzędzi do prowadzenia właściwej gospodarki wodno-ściekowej w ramach galwanizerni, ograniczenia ilości ścieków z linii galwanicznych oraz odpadów z systemu odzysku wody technologicznej.

Należy podkreślić, że przyjęty przez Doktoranta zakres badań jest obszerny i pozwolił na realizację celu pracy. Dobór technik badawczych należy uznać za wystarczający dla udowodnienia osiągnięcia celu pracy. Pan mgr inż. Kamil Ziuziakowski wykazał się dobrą znajomością zastosowanych technik badawczych i umiejętnością interpretacji uzyskanych wyników. Przeprowadzone badania stanowią oryginalny wkład Doktoranta w rozwój wiedzy na temat prowadzenia skutecznej eliminacji zanieczyszczeń olejowych z kąpeli galwanicznych i wód płuczających; opracowania algorytmów do prowadzenia właściwej gospodarki wodno-

ściekowej w ramach galwanizerni wraz z możliwością automatyzacji procesów neutralizacji ścieków; oraz ograniczenia stężenia metali w wodach płuczających.

Wydaje się, jednak że można było ograniczyć opis metod badawczych. Są one bardzo szczegółowo opisane, wskazane byłoby przedstawienie ich np. na rycinie.

Potwierdzono również, że obróbka powierzchniowa tworzyw polimerowych pozwala na zwiększenie ich właściwości hydrofobowych oraz lipidowych co wskazuje na zastosowanie ich w urządzeniach służących do zwiększenia stopnia aglomeracji olejów. Uzyskane w rozprawie wartości kąta zwilżania były zbliżone dla wszystkich badanych materiałów polimerowych zwłaszcza poddanych obróbce powierzchniowej. Optymalny kąt nachylenia materiału dla skuteczności aglomeracji oleju wynosi  $30^\circ$ , inaczej niż można było oczekiwać na podstawie doniesień literaturowych. W pracy Autor zaproponował wykorzystanie polipropylenu (PP) modyfikowanego powierzchniowo choć otrzymano wyniki zbliżone do polietylenu (PE). Wybór materiału podyktowany był jego dostępnością.

Na podstawie tych badań Doktorant opracował konstrukcję urządzenia - odolejacza lamelowego w którym umieszczono zaproponowane moduły separacyjne.

W dalszej części rozprawy mgr inż. Kamil Ziuziakowski określił ilość poszczególnych strumieni ścieków pogalwanicznych na podstawie zrzutów oraz bilansu ładunków. Zaskakujące wydaje się, że brak jest metod pozwalających określić ilości generowanych ścieków z uwzględnieniem ich właściwości i podziału gwarantującego powtarzalność uśrednionego składu ścieków. W ramach pracy opracowano narzędzia pozwalające na określenie ilości poszczególnych ścieków oraz wymaganych napływów wody technologicznej. Wskazano potrzebę rozdziału ścieków pogalwanicznych na poszczególne strumienie różniące się składem i właściwościami. Autor opracował procedurę przygotowania bilansu zrzutów oraz bilansu ładunków oraz narzędzie kalkulacyjne pozwalające na właściwe zaprojektowanie instalacji neutralizacji ścieków oraz prowadzenie właściwej gospodarki wodno-ściekowej w ramach galwanizerni.

Kolejnym celem pracy była ocena skuteczności usuwania jonów metali (alkalicznego i kwaśnego 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 (patent polski PL 237250). Doktorant jest współautorem wynalazku. Szkoda, że Doktorant skupił się tylko na cynku, choć w przeglądzie literatury opisuje, że w ściekach galwanicznych występują metale ciężkie w formie wodorozpuszczalnych soli cynku, żelaza oraz występuje: nikiel, chrom, miedź. Należało w

rozprawie przedstawić wyniki badań ścieków pod względem stężenia tych metali ciężkich i na tej podstawie wskazać tylko zasadność wyboru cynku.

Interesującym jest, że z przeprowadzonych badań wynika, że przy usuwaniu cynku alkalicznego kompozyt polimerowy charakteryzuje się skutecznością na poziomie zbliżonym do żywic jonowymiennych. Natomiast dla cynku kwaśnego zadawalające wyniki otrzymano tylko dla próbek o dużym stężeniu tego pierwiastka. Dla cynku alkalicznego stopień redukcji stężenia tego pierwiastka wyniósł 50% już po pierwszym cyklu filtracji.

Doktorant jako punkt krytyczny systemu odzysku wód procesowych wskazał dużą ilość generowanej solanki, wysokie koszty energetyczne związane z zastosowaniem instalacji wyparnych oraz rosnące koszty zagospodarowania odpadów. W ramach realizacji pracy, Autor opracował dwie nowe konfiguracje instalacji odzysku wody technologicznej. W instalacjach zaproponował zamiast wyparki instalacje nanofiltracji oraz odwróconej osmozy.

### **Uwagi krytyczne**

W treści recenzji Recenzent wskazał już uwagi krytyczne czy też pytania. Dodatkowo nasunęły się jemu jeszcze następujące pytania i uwagi:

1. nie podano sposobu pobierania oraz objętości próbek ścieków do badań,
2. str. 84, zdjęcie 9 – powtórzone są obrazy ze zdjęć 6, 7 i 8,
3. wskazane jest, aby stanowisko badawcze przedstawić jako rysunek techniczny, a nie zdjęcia (np. zdjęcie nr 10 i 11, str. 85),
4. str. 87, zdjęcia 12 i 13 – są mało widoczne,
5. jako jeden z punktów krytycznych Doktorant wskazał „znaczna ilość generowanych osadów zawierających metale” w pracy brak informacji na ten temat, brak badań osadów i koncentratu powstającego w procesach membranowych.

Do rozprawy Doktorant dołączył załączniki – raporty z badań laboratoryjnych, które przekazane zostały Przedsiębiorstwu Wielobranżowemu Galkor. W załącznikach nr 1 i nr 3 Autor zawarł wstęp teoretyczny, część badawczą, materiały, wyniki badań, i wnioski. Załącznik nr 2 to tabelaryczne zestawienie wyników badań. Wyniki z raportów badań przedstawione są w rozprawie.

### **Ocena końcowa**

Pan mgr inż. Kamil Ziuziakowski wykazał się dużą wiedzą w dyscyplinie nauki chemiczne i dojrzałością naukową, o czym świadczą wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej. Doktorant zrealizował cel pracy.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na wykazanie, że możliwe jest zoptymalizowanie technologii systemu odzysku wody technologicznej.

Uzyskane w pracy wyniki są oryginalne, a praca ma wyraźny aspekt aplikacyjny. Rozprawa doktorska Pana Kamila Ziuziakowskiego przedstawia wartościowe wyniki eksperymentalne, a zamieszczone w recenzji uwagi nie umniejszają wartości przedstawionej do oceny rozprawy.

Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu i dokonał wnikliwej jej analizy. Praca charakteryzuje się dużą ilością badań, co świadczy o dużej samodzielności naukowej Autora. Doktorant poprzez wykonanie tak wielu analiz chemicznych swobodnie porusza się w zagadnieniach analitycznych oraz technologii ścieków przemysłowych. Umiejętnie rozwiązuje problemy związane z procesem ich oczyszczania. W pracy wykazał się dużą pracowitością i rzetelnością badawczą.

Przeprowadzone badania mają nie tylko charakter poznawczy, ale również użyteczny.

Wysoko oceniam procedury badawcze, zarówno plan badań jak i zaproponowane układy technologiczne. W wyniku prac badawczych powstały trzy wynalazki chronione prawem patentowym, które zostały wprowadzone w P.W. Galkor Sp. z o.o.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska wykonana przez Pana mgr. inż. Kamila Ziuziakowskiego w ramach I edycji programu Doktorat wdrożeniowy, spełnia w mojej opinii warunki stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk chemicznych przez obowiązujące przepisy określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021r., poz. 478 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

