

dr hab. inż. Maciej Szwasz, prof. uczelni  
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
Politechniki Warszawskiej  
00-645 Warszawa, Waryńskiego 1

Warszawa, 19.05.2021 r.

**Ocena**  
**rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Bernadetty Kaźmierczak**  
**pt: *Zatężanie roztworów chromu(III) w procesie nanofiltracji metodą diafiltracji.***

Niniejszą ocenę przygotowałem na prośbę Pana Profesora Tomasza Wiśniewskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej, wyrażoną w skierowanym do mnie piśmie datowanym na dzień 30.03.2021 r.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Bernadetty Kaźmierczak pt: *Zatężanie roztworów chromu(III) w procesie nanofiltracji metodą diafiltracji* została wydrukowana i oprawiona w postaci książki liczącej 173 strony, na których są zamieszczone kolejno: spis treści, streszczenia w języku polskim i angielskim, wstęp, 9 rozdziałów, w tym wnioski, spis literatury zawierający 234 pozycje oraz spis dorobku naukowego Doktorantki.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy odzyskiwania ze strumieni ścieków garbarskich soli chromu (III) i zwracania tej soli ponownie do procesu produkcyjnego. Takie postępowanie procesowe jest zgodne z filozofią gospodarki obiegu zamkniętego. Jako taki, jest to proces bardzo ważny z punktu widzenia ochrony środowiska. Doktorantka przekonująco uzasadnia potrzebę podjęcia badań, które następnie przeprowadziła w swojej pracy doktorskiej.

Praca doktorska napisana jest w typowym układzie dla tego typu prac. Po Wstępie następują kolejne rozdziały pracy. Rozdziały 1, 2, 3 i 4 wprowadzają czytelnika w tematykę. Rozdział zawiera sformułowanie hipotezy pracy, zaś rozdział 6 przedstawia cel i zakres pracy. Rozdziały 7 i 8 przedstawiają metodykę badań, opis stanowiska badawczego i wyniki uzyskane w pracy. Natomiast rozdział 9 zawiera wnioski wynikające z badań przedstawionych w pracy. Taki podział treści jest logiczny, natomiast należy zaznaczyć, że

podczas podziału pracy na rozdziały, podrozdziały, punkty itd., wyróżnienie konkretnego poziomu ma sens tylko wtedy, gdy dany poziom ma przynajmniej dwa elementy (np. wydzielenie 3.2.1 nie ma sensu, gdy nie ma 3.2.2).

Chociaż przedstawiana przeze mnie recenzja rozprawy doktorskiej zawiera bardzo dużo uwag krytycznych, to jednak zdecydowałem się sformułować ostateczny wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Bernadetty Kaźmierczak do publicznej obrony. Ma to dać Doktorantce szansę na odniesienie się do tych uwag.

Pierwsza, ogólna uwaga do pracy dotyczy dużej niedbałości w edycji pracy; naliczyłem aż 109 tzw. „literówek” oraz wiele błędów gramatycznych i ortograficznych („obowie”, „skórcz”, „z pośród”, „po mimo”...). Doktorantka nie jest też zaznajomiona z zasadami interpunkcji, co bardzo utrudnia zrozumienie niektórych zdań. Tego typu błędy, a zwłaszcza w takiej liczbie, nie powinny znaleźć się w pracy doktorskiej.

Dalsze uwagi zostały zebrane w punktach, a ich kolejność nie decyduje o ich ważności.

1. Czym dla Doktorantki jest diafiltracja? Z tytułu pracy można wnioskować, że jest to jedna z metod realizacji procesu nanofiltracji. Z kolei w treści pracy Doktorantka nazywa diafiltrację „jednym z procesów filtracji” (str. 14) lub mówi o „połączeniu procesu nanofiltracji z metodą diafiltracji” (str. 10). Są to zatem trzy różne definicje.
2. Już w streszczeniu pracy można znaleźć informacje o konieczności regeneracji ścieków chromowych w celu ich ponownego użycia w procesie. Jednakże i w tym miejscu i w dalszej części pracy brak jest informacji o parametrach, jakie powinien posiadać regenerat, aby był akceptowalny przez przemysł garbarski. Spełnienie tych parametrów stanowi poniekąd cel pracy doktorskiej. Brak punktu odniesienia uniemożliwia ocenę osiągnięcia celu przez Doktorantkę.
3. Doktorantka dowodzi, że stosowanie regeneratu zamiast tzw. świeżego roztworu nie wpływa na jakość produktu. Tu jednak nie dopilnowała spójności pomiędzy zawartością Tabeli 5 a tekstem dotyczącym koloru skóry po procesach. Takiego braku konsekwencji można w pracy doszukać się więcej.
4. Wzorów matematycznych w pracy jest niewiele, ale i tutaj można wytknąć błędy:
  - a. Dwukrotnie pojawiają się równania o numeracji (1) i (2),

- b. Wielkość fizyczna opisana jako  $J_p$  jest gęstością strumienia permeatu, nie zaś strumieniem permeatu (równanie (1) str. 41); ten sam błąd dotyczy podpisu większości wykresów,
  - c. Wielkość fizyczna opisana jako  $A$  jest polem powierzchni membrany, nie zaś przekrojem membrany (równanie (1) str. 41),
  - d. Wielkość fizyczna opisana jako  $C_p$  nie jest zależna od czasu, jak to sugeruje opis tej wielkości (równanie (2) str. 41),
  - e. Wielkość fizyczna opisana jako  $V_S$  jest objętością, zaś w opisie nadano jej miano stężenia, to jest  $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$  (równanie (1) str. 73),
  - f. Równania (3) i (4) ze stron 74 i 75 to niepotrzebne dokładne powtórzenie równań (1) i (2) ze strony 41, niestety ze wszystkimi takimi samymi błędami.
5. Rysunki 18 i 22, przedstawiające praktycznie to samo, odpowiednio schematy literaturowej oraz własnej instalacji badawczej, zawierają zasadniczy błąd. Pomiar ciśnienia nadawy/retentatu nie może odbywać się za zaworem. W takim wypadku mierzony byłby tylko spadek ciśnienia na krótkim odcinku rurociągu między zaworem a zbiornikiem. Domniemywam, że jest to błąd na rysunku, nie zaś błąd w budowie instalacji.
6. Analizując schemat na Rys.22, można zauważyć, że Doktorantka zaplanowała w swoich badaniach utrzymywanie stałej temperatury roztworu – zastosowała termostat. Jednakże Doktorantka nie uzasadnia obecności termostatu w układzie. Prawdopodobnie miało to na celu utrzymanie stałej wartości lepkości roztworu w czasie całego procesu. Niestety Doktorantka nie rozpatruje wpływu na lepkość ścieków dodawania do nich czystej wody. Stałość temperatury roztworu może też ułatwiać analizę zmian ciśnienia osmotycznego filtrowanego roztworu. Niestety Doktorantka pomija znaczenie ciśnienia osmotycznego w procesie.
7. Doktorantka analizując wyniki, jakie uzyskała w swojej pracy, odwołuje się do warstwy polaryzacyjnej, która powstaje przy powierzchni membrany. Jest to w przypadku tej pracy doktorskiej sprawa dyskusyjna, którą podejmę w dalszej części recenzji. Prawdą jest, że w procesach membranowych warstwa polaryzacyjna odgrywa znaczącą, niekorzystną rolę i należy temu zjawisku zapobiegać, na przykład poprzez zwiększenie burzliwości przepływu cieczy nad powierzchnią membrany. Można również prowadzić proces „łagodniej”, czyli odbierać mniejszą ilość permeatu w stosunku do napływającej nadawy. Natomiast na str. 50 znajdujemy zdanie całkowicie

temu przeczące: „Ujemne skutki polaryzacji stężeniowej można zmniejszyć poprzez wzrost szybkości przepływu filtratu”. Jest to prawdopodobnie tylko „przejęzyczenie” Doktorantki, jakich pełno w pracy, jednakże przejęzyczenie o bardzo dużym znaczeniu.

8. Rys. 19 przedstawiający zjawisko polaryzacji stężeniowej, a więc zjawisko, w którym Doktorantka upatruje przyczyn negatywnych efektów w prowadzonych przez nią badaniach, jest błędny. Zasadniczym błędem jest przyjęcie jednakowych stężeń nadawy  $C_n$  i permeatu  $C_p$ . Jeśli stężenie przed membraną jest równe stężeniu za membraną, wówczas proces membranowy jest nieselektywny, substancje nie są zatrzymywane przez membranę, stąd nie ma warunków do powstawania warstwy polaryzacyjnej na powierzchni membrany (warstwa polaryzacyjna jest na rysunkach reprezentowana przez odcinek krzywoliniowy profilu stężenia  $C_n$ ). Drobniejszymi błędami na tym rysunku są odpowiednio położenie linii przerywanej (określającej granicę warstwy polaryzacyjnej) i długość strzałki  $D_w$  określającej wsteczny strumień dyfuzyjny. Linia przerywana powinna przechodzić przez punkt wspólny odcinka prostoliniowego i krzywoliniowego profilu stężenia  $C_n$ . Strzałka  $D_w$  istotnie powinna dochodzić do linii przerywanej, ale w jej nowym położeniu; tam gdzie jest odcinek prostoliniowy profilu stężenia  $C_n$  nie ma już dyfuzji, bo siła napędowa jest zerowa. Ponadto profil stężenia  $C_p$  nie powinien być zakończony strzałką, jak to ma miejsce dla strumieni.
9. W rozdziale 7.2.1 Doktorantka przedstawia skład modelowego roztworu, podkreślając to, że „Zarówno skład roztworu, jak i jego odczyn odpowiadają przeciętnej charakterystyce rzeczywistych, chromowych ścieków garbarskich”. Takie sformułowanie sprawia, że uważny czytelnik, który przeanalizował Tabelę 7 przedstawiającą rzeczywiste składy takich ścieków opisane w literaturze, jest skonsternowany. Żadne z 5 przytoczonych z literatury i zestawionych w Tabeli 7 ścieków nie mają takiego składu jak ścieki modelowe Doktorantki. Co ważne, żadne ścieki nie mają dwukrotnie więcej chlorków niż siarczanów, co najwyżej ich stężenia są sobie równe. Jest to zatem sytuacja odmienna od przyjętego przed Doktorantką składu ścieków modelowych, zawierających dwukrotnie więcej chlorków niż siarczanów. Jak to później odnieść do wniosków z pracy o trudności wymywania chlorków ze ścieków garbarskich? Ponadto zestawienie w Tabeli 8 użytych odczynników jest niepełne. Taki skład chemiczny przygotowywanych ścieków modelowych nie może osiągnąć odczynu pH na poziomie 4.

10. W rozdziale 7.4.1, już nawet w tytule, oraz później na kolejnych stronach pracy, Doktorantka mówi o ustaleniu stanu równowagi. To olbrzymi błąd! Procesy membranowe są z natury nierównowagowe. Gdyby zachodziła równowaga, to byłby brak siły napędowej procesu. Tu Doktorantce chodziło oczywiście o dochodzenie do stanu ustalonego. A to jest zasadnicza różnica.
11. W rozdziale 7.4.2 po raz pierwszy pojawia się informacja, powtarzana później w innych miejscach pracy, o zastosowanym ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 10 bar. Skąd taka wartość? Brak jest w pracy uzasadnienia wyboru takiej wartości. Proces nanofiltracji należy do tych procesów membranowych, w których znaczną rolę odgrywa ciśnienie osmotyczne. Ten temat został całkowicie przez Doktorantkę pominięty. Czytelnik oczekiwałby informacji o wartości (choćby oszacowanej) ciśnienia osmotycznego. Wówczas można określić efektywną siłę napędową prowadzonego procesu. Należy tu zwrócić uwagę na to, że w procesach, w których stosowano diafiltrację, po dodaniu porcji czystej wody malało stężenie substancji w ściekach, a co za tym idzie, malało ciśnienie osmotyczne, a w konsekwencji zwiększała się efektywna siła napędowa. Jest to, w mojej ocenie, bardzo istotna sprawa, która w pracy została przemilczana.
12. W rozdziałach poświęconych kolejnym metodom badawczym jest bardzo dużo niespójności między informacjami przytoczonymi w tabelach i odpowiednio w tekście.

Przykładowo:

- a. W 7.4.5 jest mowa o etapie zatężania wstępnego dla każdego z wariantów, podczas gdy połowa badań przedstawionych w tabeli jest przeprowadzona bez zatężania wstępnego,
- b. W 8.4 jest mowa o trzykrotnym zatężeniu chromu, podczas gdy uzyskano 2,74-krotne zatężenie.

Brak spójności obserwuje się również między rysunkami 62 i 63 a tekstem dotyczącym analizy tych rysunków.

13. Dyskusyjna jest zawartość rozdziału 8.4 „Analiza materiałowa...”.
  - a. Zdjęcia SEM pozbawione są skali, stąd jakkolwiek analiza jest niemożliwa. Jednolicie szary rysunek 36 jest natomiast nieporozumieniem.
  - b. Wyniki analizy EDS wydają się być nieprawidłowe wobec wcześniejszego napylenia próbki warstwą węgla. Co zatem obserwowano – osad czy napyłony węgiel?

- c. Wyniki uzyskane metodami EDS i XRF nie są zbieżne, co w pracy przemilczano. Proszę porównać tabele 20 i 21 oraz rysunek 43. Nie zgadzają się wzajemne relacje pomiędzy siarką, chlorem i chromem.
14. W tabelach 17-19, 22-25 i 30, to jest w tabelach przedstawiających wyniki pomiarowe stężeń badanych substancji w strumieniach przed i po procesach membranowych, są błędy bilansowe. Porównując zawartość substancji w nadawie z sumaryczną zawartością tych substancji w retencie i permeacie, zauważa się znaczące braki masy substancji po procesie membranowym. W przypadku chlorków brakuje niekiedy kilkanaście procent masy (to jest około 10 g Cl<sup>-</sup>), zaś w przypadku chromu nawet blisko 20% masy (to jest około 1,5 g Cr<sup>3+</sup>). Te różnice bilansowe, mimo że znaczące, zostały przez Doktorantkę albo niezauważone albo celowo pominięte. Obie sytuacje są niepokojące. Można doszukiwać się różnych przyczyn tych różnic bilansowych. Ponieważ zawsze bilans nie zgadza się w kierunku braku masy po procesie, można zastanawiać się nad osadzaniem się tych substancji w instalacji lub na membranie. Są to jednak sole rozpuszczalne w wodzie, zatem wykrystalizowanie soli w ilości aż 10 g jonów chlorkowych wydaje się być niemożliwe, nawet na membranie. Ponadto taka ilość soli na membranie byłaby widoczna gołym okiem. Trudno doszukiwać się tutaj systematycznego błędu związanego z techniką pomiarową lub osobą wykonującą pomiary. Błędy wahają się od 0,1% do 19,2% - to zbyt duży rozrzut na błędy systematyczne.
- Uzyskane wyniki pokazują pewien charakter zmian i wpływ poszczególnych sposobów realizacji procesu, jednak z uwagi na istotne błędy bilansowe wiarygodność tych wyników jest mała.
15. W rozdziale 8.7 Doktorantka przedstawiła wyniki badań na rzeczywistych ściekach garbarskich. I tutaj można sformułować następujące uwagi:
- a. Skład użytych ścieków różni się znacząco od składu ścieków modelowych. Przekreśla to możliwość porównania wyników uzyskanych dla ścieków rzeczywistych z wynikami uzyskanymi wcześniej dla ścieków modelowych.
  - b. Skład użytych ścieków rzeczywistych różni się też od przytaczanych już wcześniej w Tabeli 7 składów rzeczywistych ścieków garbarskich. Zrozumiałe jest, że ścieki pochodzące z procesów przemysłowych wykazują zmienność, jednakże w pracy zabrakło dbałości o możliwość porównania pomiędzy wynikami własnymi i wynikami literaturowymi.

- c. Zastanawiające są wyniki pomiarów mętności wykonywanych przez Doktorantkę. Dlaczego prowadzony przez Doktorantkę proces mikrofiltracji rzeczywistych ścieków garbarskich spowodował redukcję mętności tylko do wartości 10 NTU, przy wejściowym 25 NTU oraz dlaczego proces nanofiltracji spowodował redukcję tylko do ponad 1 NTU, przy wejściowym 10 NTU? Oczekiwałbym w tych warunkach procesowych zdecydowanie większej redukcji mętności. Wysokie wartości mętności, być może nie wynikają z samych procesów membranowych, tylko z zastosowanej w pomiarach metody nefelometrycznej, która może być czuła również na inne składniki ścieków, nie tylko na zawiesiny. Wówczas tej metody pomiarowej nie należało stosować.
- d. Zastanawiająca jest również malejąca wartość ChZT we wszystkich strumieniach ciągu procesowego (ściek surowy → filtracja wstępna → mikrofiltracja → nanofiltracja → regenerat). Przykładowo permeat MF, będący nadawą NF, charakteryzuje się wartością ChZT 5960 mg/l. Wówczas zatężony w procesie NF retentat powinien mieć wartość ChZT wyższą niż 5960 mg/l, podczas gdy ma 3328 mg/l. Prawdopodobnie wynika to z utleniania się ścieków, które krążą w instalacji membranowej i napowietrzają się w zbiorniku. Zastanawiający jest też brak zasadniczej różnicy w przewodnościach nadawy NF i permeatu NF – tam przecież jest różnica w stężeniach. Zarówno wartości ChZT jak i przewodności nie stanowiły istoty w prowadzonych badaniach, niemniej brak analizy przytoczonych już wartości obniża jakość prowadzonej tu analizy poszczególnych etapów procesu.
16. W dyskusji nad uzyskanymi wynikami Doktorantka podkreśla duże znaczenie zjawiska polaryzacji stężeniowej. Pomija jednak, co było już wspomniane, znaczenie ciśnienia osmotycznego. Ograniczając się wyłącznie do polaryzacji stężeniowej, można sformułować następujące uwagi i pytania:
- a. Istotną rolę w minimalizacji warstwy polaryzacyjnej odgrywa prędkość liniowa cieczy przepływającej nad membraną (CFV – cross flow velocity) – patrz uwaga 7. Przedstawiony przez Doktorantkę opis metodyki i stanowiska badawczego nie zawiera informacji o wartości tej prędkości. Brak jest również takich danych jak geometria modułu membranowego i strumień objętościowy nadawy – wówczas czytelnik mógłby obliczyć to sam. Brak takiej informacji w pracy rodzi u czytelnika podejrzenia, czy Doktorantka kontrolowała powstawanie/eliminowanie warstwy polaryzacyjnej, która w jej odczuciu

wpływa w sposób istotny na prowadzone przez nią procesy. Jakie wartości liczby Reynoldsa osiągnęto dla przepływu nad membraną? A może zastosowano przekładkę, tzw. *spacer*, która była promotorem burzliwości przepływu? Tych istotnych z procesowego punktu widzenia informacji zabrakło w pracy.

- b. Innym sposobem zmniejszania warstwy polaryzacyjnej jest zwiększenie stosunku strumienia nadawy do strumienia permeatu, czyli zmniejszenie tzw. odzysku. Strumień objętościowy permeatu może być przez czytelnika obliczony, natomiast brak jest w pracy informacji o strumieniu nadawy. Tu ponownie rodzi się pytanie, czy Doktorantka kontrolowała powstawanie/eliminowanie warstwy polaryzacyjnej. Jeśli wartość odzysku była duża, to stanowiłoby to uzasadnienie dla powstawania warstwy polaryzacyjnej, jeżeli wartość ta byłaby niska, trudno uzasadnić powstawanie tej warstwy. Producent membran zaleca prowadzenie procesu na poziomie nie przekraczającym 15% odzysku. Ile wynosił on w tej pracy?

Wiele z przedstawionych przeze mnie powyżej uwag to poważne zarzuty. Liczę, że Doktorantka szczegółowo odniesie się do nich w prezentacji rozprawy i dyskusji podczas publicznej obrony. Liczę również, że te uwagi pozwolą Doktorantce na lepsze planowanie eksperymentów w jej przyszłej pracy zawodowej i pozwolą uniknąć błędów w publikacjach naukowych.

Cechy pracy doktorskiej, które pomimo moich uwag krytycznych, pozwalają mi na postawienie wniosku o dopuszczenie pracy do publicznej obrony:

- aktualny temat badawczy o dużym znaczeniu dla gospodarki,
- nowatorska metoda regeneracji ścieków garbarskich – po raz pierwszy w literaturze zastosowano diafiltrację w tym celu,
- uzyskane w pracy wyniki, pomimo ich niskiej wiarygodności liczbowej, pokazują wyraźną tendencję zmian efektów badanych procesów w zależności od zastosowanych metod – to można uznać za główne osiągnięcie rozprawy doktorskiej,
- badania mają potencjał publikacyjny (oczywiście po odpowiednim ich opisaniu), o czym świadczą 3 publikacje Doktorantki z zakresu jej pracy w recenzowanym czasopiśmie *Desalination and Water Treatment* (aktualnie 100 pkt. MEiN).



### **Wniosek końcowy**

Praca doktorska mgr inż. Bernadetty Kaźmierczak zawiera dużo błędów, niedomówień i przemilczeń. Praca wnosi jednak nowe informacje, na poziomie ogólnym, nie szczegółowym, do wiedzy o procesach membranowych, a w szczególności nanofiltracyjnej regeneracji garbarskich ścieków chromowych.

Praca doktorska swoim tematem, zakresem badań oraz stosowaną metodyką badawczą odpowiada badaniom naukowym prowadzonym w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska (dziedzina i dyscyplina w momencie otwarcia przewodu doktorskiego) jak i badaniom naukowym prowadzonym w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka (dziedzina i dyscyplina, w której może być obecnie nadany stopień naukowy doktora).

Stwierdzam, że recenzowana praca, zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, odpowiada w stopniu wystarczającym wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim i **składam wniosek** do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej **o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

