

Zabrze, 24.08.2016

Joanna Kyzioł-Komosińska, prof.dr hab.inż.  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska  
Polskiej Akademii Nauk  
41-819 Zabrze  
Ul. M. Skłodowskiej-Curie 34

**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Thomasa**  
**pt. Optymalizacja procesu usuwania wybranych metali ciężkich oraz związków**  
**organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych**

**1. Treść i zakres rozprawy doktorskiej**

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Macieja Thomasa została napisana pod kierunkiem Pani promotor prof. dr hab. inż. Barbary Białeckiej oraz Pana promotora pomocniczego dr inż. Dariusza Zdebika w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach. Badania zostały wykonane w Pracowni Technologii Wody i Ścieków Zakładu Ochrony Wód GIG.

Implementacja prawa unijnego doprowadziła do istotnych zmian w polskim prawodawstwie i zobligowała do poszukiwania nowych rozwiązań w zakresie oczyszczania ścieków. Mimo ogromnego postępu technologicznego, który dokonał się w ostatnich latach w dziedzinie oczyszczania ścieków, nadal napotyka się na wiele problemów natury technicznej lub technologicznej związanych z niezadowalającą skutecznością stosowanych metod oczyszczania i ponadnormatywnych stężeń substancji w ściekach oczyszczonych, co jest często wynikiem niejednorodnego składu ścieków, zróżnicowanego stężenia związków organicznych oraz specyficznych właściwości fizykochemicznych substancji szkodliwych zawartych w ściekach przemysłowych, np. z produkcji obwodów drukowanych (PCB). Optymalizacja procesów usuwania zanieczyszczeń z takich ścieków jest zadaniem trudnym, o czym świadczy liczba publikacji naukowych z tej tematyki.

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Macieja Thomsana dotyczy interesującego i aktualnego zagadnienia usuwania jonów miedzi Cu(II), niklu Ni(II) i cyny Sn(II) oraz związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych (PCB), przy zastosowaniu tritiowęglanu sodu oraz metod pogłębionego utleniania (AOP). Badania zostały przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych, w skali półtechnicznej, a także w warunkach przemysłowych na oczyszczalniach ścieków o działaniu okresowym i ciągłym w dwóch zakładach zajmujących się produkcją obwodów drukowanych. Wyniki badań zaprojektowanych i wykonanych przez doktoranta pozwoliły na opracowanie założeń technologii strącania jonów metali występujących w postaci jonów wolnych i

kompleksowych oraz związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych.

Praca ta posiada układ typowy dla większości eksperymentalnych prac doktorskich, tj. składa się z Części teoretycznej zawierającej 4 rozdziały i Części doświadczalnej obejmującej 5 rozdziałów uzupełnionych spisem literatury i streszczeniem w języku polskim i angielskim. Praca obejmuje 165 stron tekstu z 53 tabelami i 63 rysunkami oraz dodatkowo 24 strony załączników.

W rozdziale pierwszym zatytułowanym Wstęp doktorant w sposób wystarczający uzasadnił podjęcie tematu pracy oraz sformułował problem badawczy, nakreślił cele badawcze oraz zakres badań.

W rozdziale drugim zatytułowanym Rozeznania literaturowe doktorant przedstawił charakterystykę Cu, Ni i Sn, źródła ich pochodzenia w wodach powierzchniowych, osadach dennych i ściekach wraz z przykładowymi stężeniami i charakterystyką toksykologiczną (Rozdział 2.1 i 2.2). Następnie opisał proces produkcji płytek drukowanych i główne strumienie ścieków i zużytych kąpielii technologicznych powstających w czasie ich chemicznej lub elektrochemicznej oraz fotochemicznej obróbki a także ich skład chemiczny a także zdolność jonów Cu(II), Ni(II) i Sn(II) do tworzenia jonów kompleksowych z różnymi ligandami (Rozdział 2.3). Wskazał na 2 strumienie ścieków generowanych w czasie produkcji obwodów drukowanych wymagających oczyszczania: ścieki pochodzące z obróbki chemicznej, o zmiennych w szerokim zakresie stężeniach metali a także pH w zależności od zakładu produkcyjnego mimo podobnych procesów jednostkowych nazwane przez doktoranta ściekami „kwaśno-alkalicznymi” oraz ścieki z obróbki fotochemicznej płytek charakteryzujące się wysokimi stężeniami fotopolimerów i farb, których miarą były wartości wskaźnika ChZT nazwane przez doktoranta „ściekami alkalicznymi”. Ścieki te ze względu na skład muszą być oczyszczane oddzielnie. W Rozdziale 2.4 doktorant opisał metody usuwania jonów metali ze ścieków z obróbki chemicznej płytek, ze szczególnym uwzględnieniem metod wytrącania jonów metali (w postaci wodorotlenków, węglanów, siarczków), wskazując na trudności wynikające z obecności w tych ściekach związków chemicznych o właściwościach kompleksujących, które utrudniają ilościowe strącanie metali ciężkich zawartych w ściekach surowych. W rozdziale tym doktorant opisał również alternatywne metody usuwania jonów metali ze ścieków, tj. wymianę jonową na złożach chelatujących, a także metody sorpcji z wykorzystaniem ekonomicznych i efektywnych sorbentów podając przykłady surowców naturalnych i odpadowych jako sorbentów. Podał również zalety i ograniczenia stosowanych metod. Następnie opisał proces fotochemicznej obróbki płytek drukowanych i przedstawił charakterystykę powstających ścieków (Rozdział 2.5). W następnym rozdziale (Rozdział 2.6) opisał metody pogłębionego utleniania (AOP), w tym reakcję Fentona i fotokatalityczną reakcję Fentona, a także przykłady wykorzystania alternatywnych źródeł ditlenku diwodoru ( $H_2O_2$ ), w tym:  $CaO_2$ ,  $MgO_2$ , a następnie metody

powszechnie stosowane w oczyszczaniu ścieków alkalicznych generowanych w czasie produkcji obwodów drukowanych.

W rozdziale 3 doktorant opisał otrzymywanie i właściwości tritiowęglanu sodu. W rozdziale 4 przeprowadził analizę dotychczas prowadzonych badań i optymalizację procesu oczyszczania ścieków stosując metodykę planowania eksperymentów oraz metodę powierzchni odpowiedzi i zakończył tę część teoretyczną podsumowaniem wskazując na wady i zalety dotychczasowych rozwiązań stosowanych w oczyszczalniach ścieków oraz jeszcze raz przedstawił uzasadnienie podjęcia badań i konieczności opracowania alternatywnych rozwiązań w zakresie oczyszczania ścieków z produkcji obwodów drukowanych.

W części doświadczalnej rozprawy doktorant przedstawił metody oznaczeń składników ścieków, wykonywanych w czasie prowadzenia badań laboratoryjnych wraz ze stosowaną aparaturą i sprzętem oraz materiał do badań. W badaniach doktorant wykorzystał roztwory modelowe mono- i polimetaliczne Cu(II), Ni(II) i Sn(II), surowe ścieki pochodzące z obróbki chemicznej, surowe ścieki pochodzące z obróbki fotochemicznej oraz ścieki oczyszczone.

Badania nad usuwaniem zanieczyszczeń zostały poprzedzone badaniami wstępnymi polegającymi na oznaczeniu właściwości fizykochemicznych ścieków surowych, pochodzących z obróbki chemicznej (13 próbek) i fotochemicznej (7 próbek) płytek drukowanych w sześciu zakładach, a także ścieki oczyszczone odpływające z wytypowanej oczyszczalni zakładowej do kanalizacji zewnętrznej, pobierane co miesiąc w ciągu roku a następnie co kilka dni w ciągu 2 miesięcy, określone przez doktoranta jako „materiał do przeprowadzenia monitoringu wstępnego i szczegółowego jakości ścieków oczyszczonych”. Badania te wskazały na duże zróżnicowanie składu badanych ścieków, w tym pH (2.1-8.8), stężenia metali ciężkich oraz związków kompleksujących. Ponadto wyniki przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych badań oczyszczonych ścieków z obróbki chemicznej płytek drukowanych przy pomocy 20% zawiesiny  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oraz 30% roztworu NaOH, a ścieków z obróbki fotochemicznej – poprzez zakwaszenie próbek za pomocą roztworów kwasów mineralnych (HCl lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) - metod powszechnie stosowanych w zakładowych oczyszczalniach ścieków wykazały, że typowe procesy prowadzone w oczyszczalniach ścieków są niewystarczające. Potwierdziły to również wyniki badań składu chemicznego ścieków oczyszczonych odpływających do kanalizacji zewnętrznej. Ponadto wyniki badań składu ścieków surowych były pomocne przy tworzeniu modelowych roztworów polimetalicznych.

Właściwe badania laboratoryjne nad usuwaniem jonów metali z modelowych roztworów zarówno monojonowych, jak i roztworów zawierających mieszaninę jonów metali o różnych stężeniach za pomocą roztworu  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  prowadzono z uwzględnieniem rodzaju i stężenia jonów kompleksujących również tych rekomendowanych przez USEPA, jak i pH roztworu. W kolejnym etapie doktorant badał efektywność strącania metali w ściekach rzeczywistych

prowadząc wytrącanie metali przy pomocy stechiometrycznej dawki  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  oraz ilości nadmiarowej, w obecności dwóch koagulantów tj.: chlorku żelaza(III) oraz chlorku poliglinu, korygując pH za pomocą roztworu NaOH. Następnie przeprowadził badania porównawcze usuwania jonów Cu(II), Ni(II) oraz Sn(II) z surowych ścieków pochodzących z obróbki chemicznej płytek przy użyciu  $\text{Na}_2\text{S}$ , FUROSEP® CW3 (40% roztwór dimetyloditiokarbaminianu sodu), TMT® 15 (15% roztwór soli trisodowej trimerkapto-s-triazyny) oraz 44,26% roztwór  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ , wskazując na wysoką skuteczność roztworu  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ . Na podstawie wyników badań usuwania jonów Cu(II), Ni(II) i Sn(II) przeprowadzonych w skali laboratoryjnej doktorant opracował modele matematyczne metodą powierzchni odpowiedzi (Response Surface Methodology, RSM), pozwalające na określenie zależności pomiędzy pH roztworu przy strącaniu, stężeniem  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  jako czynnika kompleksującego i dawką roztworu  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ . Dane te wykorzystał przy wdrażaniu procesów oczyszczania ścieków w skali przemysłowej.

Celem potwierdzenie wysokiej skuteczności usuwania metali ze ścieków za pomocą roztworu  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  doktorant przeprowadził testy w skali przemysłowej na dwóch oczyszczalniach ścieków o pracy okresowej i ciągłej. W eksperymencie tym doktorant prowadził kontrolę dozowania roztworu  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  przy zastosowaniu testu kropłowego lub poprzez pomiar potencjału redox (Eh). W wyniku przeprowadzonych badań, otrzymał ścieki oczyszczone charakteryzujące się niskimi stężeniami metali, nie przekraczającymi wartościami dopuszczalnych zawartych w Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Rozwoju z dnia 25.08.2015 roku (Dz.U. 2015, nr 0, poz. 1456, 2015.10.08.), zmieniające Rozporządzenie Ministra Budownictwa w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków odprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych z dnia 14.07.2006 roku (Dz.U. 2006, nr 136, poz. 964, 2006.07.28. z późn. zm.), a także w pozwoleniu wodno-prawnym wydanym dla tych zakładów.

Natomiast badania prowadzone przez doktoranta nad oczyszczaniem ścieków pochodzących z obróbki fotochemicznej płytek polegały początkowo na określeniu wpływu pH ścieków (regulowanego za pomocą stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na zmianę wartości  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  a tym samym ustaleniu dawki roztworu kwasu, przy której proces wytrącania polimeru był najbardziej skuteczny. Następnie badał podatność fotopolimerów na rozkład pod wpływem promieniowania UV, roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , klasycznego odczynnika Fentona ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), fotokatalitycznej reakcji Fentona ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) dla różnych warunków. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie zakresu pH, stężenia jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i stężenia roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , przy których osiągnięto najniższe wartości  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$ . Wyniki badań wskazały na wysoką skuteczność oczyszczania ścieków przy zastosowaniu dwóch następujących po sobie procesów, tj. zakwaszania ścieków za pomocą stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz fotokatalitycznej reakcji Fentona. Stosując metodę powierzchni odpowiedzi doktorant dokonał optymalizacji procesu usuwania rozpuszczonych fotopolimerów ze ścieków przemysłowych.

Jednocześnie doktorant przeprowadził badania porównawcze usuwania związków organicznych pochodzących ze ścieków z obróbki fotochemicznej produkcji płytek PCB, poddanych wcześniejszemu zakwaszeniu stężonym  $H_2SO_4$  do pH 3,0 stosując alternatywne źródła  $H_2O_2$ , w tym ditlenek wapnia ( $CaO_2$ ), ditlenek magnezu ( $MgO_2$ ) oraz diwęglan sodu ( $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ ).

Na podstawie przeprowadzonych badań modelowych oraz doświadczalnych w skali laboratoryjnej i przemysłowej, opracował założenia technologii usuwania jonów metali ciężkich i związków organicznych w postaci algorytmu postępowania dla obu strumieni ścieków. Proces oczyszczania ścieków zaproponowany przez doktoranta nie wiąże się z wysokimi kosztami, co ma ogromne znaczenie w przypadku przemysłowych oczyszczalni ścieków o niewielkiej wydajności rzędu kilku  $m^3/h$ .

## **2. Ocena pracy**

Oceniając rozprawę doktorską w zakresie kryteriów merytorycznych i metodycznych stwierdzam, że recenzowana praca dotyczy interesującego i aktualnego zagadnienia oczyszczania ścieków przemysłowych powstających w zakładach zajmujących się produkcją obwodów drukowanych (PCB). Na szczególną uwagę zasługuje całościowe podejście Doktoranta do tematu tj. wykonywanie badań zarówno w skali laboratoryjnej, jak i technicznej oraz z użyciem ścieków rzeczywistych. Na uznanie zasługuje również wartość aplikacyjna pracy i możliwość zastosowania w praktyce zaproponowanych rozwiązań, badanych w pracy w skali laboratoryjnej.

Ponadto:

- wybór tematu pracy należy uznać za właściwy zarówno ze względów poznawczych, jak i aplikacyjnych,
- koncepcja rozwiązania problemu zawarta w pracy jest oryginalna i stanowi osiągnięcie własne doktoranta,
- dyskusja wyników oraz wnioski zostały oparte o obszerny materiał doświadczalny świadczący o dobrej znajomości zagadnień związanych zarówno z procesami oczyszczania ścieków, jak również technik analitycznych, a także umiejętności interpretacji uzyskanych wyników.

Główne uwagi to brak informacji nt. składu roztworów modelowych - dlatego do badań modelowych użyto siarczan miedzi mimo użytych chlorków pozostałych dwóch metali Sn i Ni. Ponadto brak jest badań dotyczących strąconych osadów, które mogłyby potwierdzić przypuszczenia doktoranta.

Praca ma dobrą konstrukcję, mimo powtarzających się w kilku miejscach informacji na temat technologii produkcji PCB, strumieni ścieków powstających w produkcji obwodów drukowanych i ich charakterystyki, a także występowania i właściwości badanych metali.

Ponadto wydaje się, że przegląd literatury doktorant powinien rozpocząć od omówienia procesu produkcji obwodów drukowanych i charakterystyki powstających ścieków wraz z uwarunkowaniami prawnymi, a dopiero w następnym rozdziale omówić źródła występowania, właściwości chemiczne Cu, Ni i Sn, w tym ich zdolności do tworzenia związków kompleksowych. Ponadto sugeruję usunięcie rozdziału 2.2 dotyczącego charakterystyki toksykologicznej wybranych metali, gdyż nie było to przedmiotem badań doktoranta, podobnie jak rozdziału 3 dotyczącego otrzymywania tritiowęgłanu sodu.

Do uwag krytycznych w większości o charakterze dyskusyjnym należy zaliczyć:

- określenie ścieków powstających podczas obróbki chemicznej płytek drukowanych o zmiennym pH (2.1-8.8) w zależności od zakładu jako ścieki „kwaśno-alkaliczne”. Proponuję dla strumieni ścieków nazwę związaną z procesem ich powstawania, tj. ścieki powstające podczas obróbki chemicznej i ścieki powstające podczas obróbki fotochemicznej płytek drukowanych.

Podobnie nie można używać pojęcia „materiał do przeprowadzenia monitoringu wstępnego i szczegółowego jakości ścieków oczyszczonych” dla próbek ścieków pobieranych w określonym przedziale czasowym do badań własnych.

Ponadto:

- w tabelach podających charakterystykę ścieków lepiej zamiast średniej podać medianę,
- w tekście doktorant podaje symbole jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Sn}^{2+}$  wskazujące na jony wolne mimo, że opisuje jony kompleksowe. W tym przypadku należy stosować symbole Cu(II), Ni(II) i Sn(II), tak jak to doktorant opisał w legendzie wykresów,
- w tabelach 35-37, 39-46 brak obliczonych wartości skuteczności usuwania zanieczyszczeń wyrażonej w % w stosunku do stężeń w roztworze początkowym. Doktorant podał jedynie stężenie zanieczyszczeń po procesie oczyszczania,
- w tabeli 12 doktorant podał stężenie jonów metali w ściekach oczyszczonych a nie skuteczność strącania metali jak sugeruje jej tytuł,

A także:

- bardzo częste stosowanie zarówno w tekście jak i w tabelach pojęcia „odczyn” i "odczyn (pH)" zamiast odpowiednio w zależności od kontekstu zdania odczyn albo pH,
- częste używanie pojęć miedź, nikiel lub cyna związane w kompleksach, zamiast w postaci jonów/związków kompleksowych, jak również pojęć kompleksy zamiast związku/jony kompleksowe
- częste stosowanie pojęć odczyn lekko-alkaliczny/kwaśny zamiast odczyn słabo-alkaliczny/kwaśny,
- stosowanie pojęcia najmniejsze stężenie zamiast najniższe stężenie,

- stosowanie pojęcia nadtlenuk wapnia i nadtlenuk magnezu zamiast ditlenek wapnia i ditlenek magnezu,
- w tabeli 10 powinno być rozpuszczalność związku chemicznego a nie jonu,
- na stronie 49 doktorant napisał „*Stężenie rozpuszczonych związków organicznych w zużytych roztworach procesowych wynosi 5 – 10 g/dm<sup>3</sup>, co odpowiada ChZT<sub>(Cr)</sub>..*” – należy pamiętać, że wskaźnik ChZT) – umowne pojęcie oznaczające ilość tlenu (mg/dm<sup>3</sup>) pobranego do utlenienia związków organicznych a także niektórych nieorganicznych do najwyższego w danych warunkach stopnia utlenienia,
- stosowanie pojęć badania literaturowe, rozeznanie literaturowe zamiast studia literaturowe,
- potencjał redox ma symbol Eh.

Uwagi przedstawione powyżej nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

### 3. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Macieja Thomasa prezentuje interesujące i cenne wyniki badań i mimo podanych uwag krytycznych, zarówno wybrana tematyka, zastosowana metodyka, przeprowadzenie badań doświadczalnych z wykorzystaniem roztworów modelowych i ścieków rzeczywistych, ich opis i analiza oraz wnioski są poprawne i na dobrym poziomie merytorycznym. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat metod usuwania jonów metali i związków organicznych ze ścieków wytwarzanych w procesie produkcji obwodów drukowanych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Macieja Thomasa pt. „*Optymalizacja procesu usuwania wybranych metali ciężkich oraz związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji obwodów drukowanych*” spełnia wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich, odpowiada wymogom Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.Ustaw nr 65 poz, 595 wraz z późniejszymi zmianami).

Zwracam się, zatem do Rady Naukowej Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz dopuszczenie Pana mgr inż. Macieja Thomasa do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.