

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski
Profesor zwyczajny,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska,
Dziedzina: „Nauki techniczne”
Dyscyplina: "Inżynieria chemiczna"
Specjalności: "Technologia Chemiczna",
„Technologia i inżynieria środowiska”,
"Technologia wody i ścieków"
"Kataliza i fotokataliza "

Szczecin, 02.09.2021

Recenzja
rozprawy doktorskiej pt.
"Technologia nakładania fosforanowych powłok manganowych:
optymalizacja procesu"

wykonanej przez mgr inż. Jakuba Duszczyka

Recenzję wykonałem zgodnie z pismem dr hab. Zbigniewa Kuczyńskiego, Prof. UG, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański (z dn. 12 lipca.2021 r, L.dz. T000-WCH/KC-1013/21).

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska w formie zwanego maszynopisu pt. „*Technologia nakładania fosforanowych powłok manganowych: optymalizacja procesu*”. Promotorem wykonanej pracy jest Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska z Uniwersytetu Gdańskiego, Wydział Chemii, Katedra Technologii Środowiska.

Rozprawa napisana została w j. polskim, zorganizowana jest klasycznie i przejrzysto. Składa się ze 145 stron maszynopisu, w tym 50 stron stanowi część literaturowa zakończona motywacją do badań, 41 stron opisujących metodykę badań eksperymentalnych, 38 strony stanowią wyniki doświadczeń oraz ich omówienie, zakończone wnioskami, 7 stron literatury (121 pozycji), a pozostałe strony zawierają streszczenia, podziękowania, spis treści, spis tabel i rysunków oraz wykaz dorobku naukowego Doktoranta. Ważnym fragmentem układu pracy jest wydzielenie listy stosowanych symboli i skrótów oraz użytych jednostek w pomiarach, co ułatwia czytelnikowi poruszanie się w trudnej tematyce badawczej.

Do rozprawy dołączony jest wykaz dorobku naukowego Doktoranta, który opublikował w sumie 16 publikacji: 3 prace w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej, 2 publikacje punktowane wg. listy MNiSzW oraz 11 publikacji w wydawnictwa innych.

L. Stani

Warto podkreślić, że 9 publikacji, w tym wszystkie punktowane, ściśle było związanych z tematyką rozprawy doktorskiej, a pozostałe tematycznie mieszczą się w obszarze chemicznych badań jakości środowiska. Dodatkowo, na wyjątkową uwagę zasługuje autorstwo dobrze ocenianego przez czytelników podręcznika "*Chemia. Analiza jakościowa*", wydanego przez PWN.

Tematyka rozprawy dotyczy problemu zapobiegania i ograniczania zjawisk korozji materiałów i wyrobów metalowych metodą chemicznych procesów wytwarzania powłok ochronnych, w tym przypadku manganowych powłok fosforanowych, modyfikowanych związkami Ba, Ca, Cd, Ce, Cu, Mo, Sr oraz Zn. Poprawa właściwości powłok prowadzi do poważnych oszczędności surowców i energii, co spowolni degradację środowiska naturalnego. Wybór tematu jest przykładem zastosowania chemicznych badań podstawowych do rozwiązywania problemów technologicznych z uwzględnieniem ochrony środowiska. Doktorant skupił się na dwóch kierunkach badań: 1) opracowaniu chemicznych podstaw modyfikacji istniejących powłok oraz 2) badaniach sposobów oczyszczania ścieków dla wybranej nowej metody, bowiem każda modyfikacja generuje ścieki o specyficznym składzie, co wymaga osobnych badań ich oczyszczania.

W części literaturowej, opatrzonej obfitym wprowadzeniem, Doktorant omówił procesy chemicznego fosforanowania manganowego powierzchni metali. Przedstawił uporządkowany podział metod fosforanowania, sposoby prowadzenia technologii - od przygotowania powierzchni (odtłuszczenie) do trawienia, aktywacji, pasywacji i konserwacji. Podał przemysłowe przykłady wpływu różnych parametrów, np. temperatury, na uzyskane efekty praktyczne i zastosowania powłok. Następnie omówił technologię oczyszczania ścieków, z wykorzystaniem koagulacji, flokulacji i sedymentacji, wspomaganymi odczynnikami chemicznymi.

W konkluzji Doktorant stwierdził, że procesy zarówno tworzenia powłok ochronnych jak i oczyszczania powstałych ścieków są bardzo skomplikowane zarówno pod względem podstaw zachodzących reakcji chemicznych jak prowadzenia ich w rzeczywistości, dlatego wymagają ciągłych badań, zwłaszcza modyfikacji nowymi pierwiastkami, co było motywacją do realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Oprócz prawidłowej konkluzji i motywacji do badań, pewnym osiągnięciem obszernej części literaturowej jest opracowanie własne uproszczonego schematu reakcji

LSanki

fosforanowani manganowego z uwzględnieniem zachodzących reakcji chemicznych (rys.3, str.19) oraz schemat neutralizatora ścieków powstałych w procesie fosforanowania manganowego (Rys.24, str. 47). Rysunki te porządkują omawiane zagadnienia.

Warto podkreślić, że do charakterystyki uzyskanych materiałów Doktorant używał zaawansowanych metod badawczych, starannie dobranych do przedmiotu pracy, z których ważniejsze techniki to m.in. skaningowa mikroskopia elektronowa SEM/EDX i TEM, spektroskopia Ramana, dyfrakcja rentgenowska. spektroskopia FTIR. Dodatkowo, użyto całego normowanego zestawu metodycznego do badań struktury, jakości i odporności korozyjnej powłok oraz w uzupełnieniu wielu chemicznych metod analitycznych. Szeroki zakres badań wymagał od Doktoranta budowy różnych laboratoryjnych stanowisk pomiarowych, jak przykładowo zestawy do pomiarów korozyjnych metodami elektrochemicznymi czy układy do oczyszczania ścieków-koagulacja, ozonowanie, sorpcja i reakcja Fentona.

Niektóre metody badawcze Doktorant realizował w kooperacji z jednostkami naukowymi o ustalonej renomie, co Doktorant zaznaczył w każdym przypadku. Były to: Katedra Fizyki Ciała Stałego Politechniki Gdańskiej (dr hab.inż. Tomasz Klimczuk) oraz Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szwalskiego Polskiej Akademii Nauk (dr hab. inż. Katarzyna Siuzdak).

Do najbardziej wartościowych naukowo osiągnięć o znaczeniu praktycznym w przedłożonej pracy doktorskiej zaliczyć trzeba:

1) Podjęcie zagadnień nowego kierunku badawczego polegającego na modyfikacji manganowej powłoki fosforanowej innymi metalami i ustalenie drogą wstępnych badań, że spośród 26 metali, wymienionych w Tabeli 13 (str.108) tylko metale dwuwartościowe mają potencjalne znaczenie, a wśród nich (Ba, Ca, Cd, Ce, Cu, Mo, Sr oraz Zn), oraz że tylko modyfikacja tlenkiem cynku jest perspektywiczną metodą do stosowania w praktyce.

2) Określenie rodzaju i morfologii wytworzonych faz w powłoce ochronnej - faza główna $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2(H_2O)_4$ oraz w próbkach z niklem - faza FeNi.

3) Udowodnienie, że powłoka MnphZn najskuteczniej chroni przed uwalnianiem jonów żelaza z podłoża.

LS *dr inż. Siuzdak*

4) Doświadczalne ustalenie, że najkorzystniejszą metodą oczyszczania ścieków dla wybranego sposobu wytwarzania powłoki ochronnej fosforanowaniem manganowym jest połączenie koagulacji z reakcją Fentona, gdyż taki układ efektywnie eliminuje azotany, żelazo i mangan.

Gdyby szukać niedosytu w postaci uwag do recenzowanej pracy i pytań do Doktoranta to lista wyglądałaby następująco:

1) W wykazie skrótów i symboli oraz treści pracy brakuje zastosowanego na str. 44 skrótu TMB (*Tunnel Boring Machine* ?)

2) Str. 9 - W pierwszym zdaniu zakwalifikowano zjawisko korozji do zjawiska "samorzutnego", które zachodzi "na skutek oddziaływania z otoczeniem". Podobnie na str. 13

3) W pracy znaleźć można fragmenty tekstów, które są mało czytelne, np. 2 ostatnie akapity ze str. 12 lub dwa ostatnie akapity ze str. 51.

4) Str.13. - bilans równania; str. 17 - bilans równania (6);

5) Str. 14. - Siarczan cynku został zaliczony do trudno rozpuszczalnych soli, podczas gdy w temp. 20 °C rozpuszcza się ok. 350 g soli/dm³

6) Str. 15. - Podpis pod Rys.1. Powinno być "10⁻³ %"

7) Str. 16. - W omówieniu reakcji (5) mówi się o wodorotlenku żelaza(II), podczas gdy w rzeczywistości występuje tam wodorotlenek żelaza (III) - Fe(OH)₃.

8) Str. 19, wiersz 5 góra - Rys.3 nazwany jest rysunkiem 6 .

9) Str. 25, punkt 1.3 dotyczy "procesów jednostkowych" podczas gdy w treści wymienia się "płukanie", odtłuszczenie, które zaliczają się do "operacji jednostkowych". Doktorant stosuje też termin "czynność jednostkowa" - str. 66.

10) Poprawa stechiometrii równań:

Str. 35, równanie (31) ; Str. 40, równanie (35) i równanie (37); Str. 38, równanie (41); Str. 48, równanie (44); Str. 49, równanie (50);

11) Str. 46, punkt 1.6.2 - jest "fluktuacji" zamiast "flotacji"

12) Str. 24, Rys.24 - Dlaczego narysowano dwa zbiorniki kwasu siarkowego dozowanego do tego samego miejsca?

13) Str. 48, koagulant nr 3 wadliwie ma określoną wartościowość żelaza - w siarczanie FeSO₄ żelazo występuje jako Fe(II).

W Dawid

14) Str. 64, wiersz 8 g - jest określenie "krystaloidy" zamiast "krystality". To samo na str.65 i 79.

15) Str. 63, wiersz 6 d - jest "reakcji (54) zamiast reakcji (53).

16) Str. 63 , wiersz 13 dół - podany rys.59 nie dotyczy struktury powłoki.

17) Str. 68, wiersz 11/12 dół - jest "Rejowie(gmina Ostrzeszów", zamiast Rojowie.

18) Str.85, wzór nr (60) - prawdopodobnie brakuje nawiasu przy objętości roztworu AgNO_3 zużytego w czasie miareczkowania.

19) Str. 93 pierwszy akapit pod rysunkiem - jest "rysunku 49" , powinno być "rysunku 34".

20) Str. 101, pierwszy akapit pod rysunkiem.- jest "na rysunku 55", powinno być "na rysunku 41".

21) Strony 103/104 - czy próbka "A.2" z rysunku 43 to próbka "A.2.0" z tabeli 10 ?

22) Str.105, wiersz 1 g - jest (Tabela 12), powinno być ("Tabela 11"), wiersz 7 dół- jest "tabeli 4", powinno być "tabeli 6".

23) Str. 107, wiersz 1 g - jest "tabeli 10", powinno być "tabeli 12".

24) Str. 118, ostatni akapit wymaga drobnej korekty wobec danych zawartych w Tabeli 15.

25) Str. 120, 1 wiersz g. - jest "z rys.53", a powinno być "z rys. 55".

26) Str. 121, wiersz 2 góra - pojawiła się nieopisana wcześniej próbka modyfikowana molibdenem.

27) Str. 122 , wiersz 3 dół - pojawiły się stopnie usunięcia fosforanów(V), azotanów(V), żelaza i manganu, bez podania składu wyjściowego.

28) Str. 125 - raz napisano, że ilość zredukowanych forforanów wynosiła 28 %, a później, że "nieznacznie".

29) Str. 126 - stosuje się termin "stopień redukcji azotanów(V)" w operacji usuwania metodą sorpcji. Celem odróżnienia fizycznego usunięcia od chemicznej redukcji, lepiej zastosować tutaj "stopień usunięcia" lub "stopień eliminacji".

30) Występują też drobne uchybienia interpunkcyjne i literowe.

31) Uwaga ogólna. Podczas dyskusji niektórych wyników autor podaje tylko zaobserwowane fakty, bez szerszego wyjaśnienia zjawiska

Wskazania

W/w uwagi są natury dyskusyjnej lub korektorskiej i w niczym nie umniejszają pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej. Należy jednak rozważyć sposób korekty w maszynopisie poddanym archiwizacji bibliotecznej. Praca jest bardzo obszerna w zakresie badawczym i stanowi dobry przykład prowadzenia badań podstawowych chemicznych o ważnym znaczeniu aplikacyjnym i o aspektach środowiskowych.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska spełnia warunki określone przez obowiązujące ustawowe przepisy, tzn. art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o tytule w zakresie sztuki – Dz.U. z 2017 r. poz. 1789. w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych oraz dyscyplinie nauki chemiczne.

Wobec powyższego wnoszę dopuszczenie **mgr inż. Jakuba Duszczyka** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

L. Słowinski

SecreŃin 02.09.2021