

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski  
Wojskowa Akademia Techniczna  
Wydział Nowych Technologii i Chemii  
ul. Gen. W. Urbanowicza 2  
00-908 Warszawa

Warszawa, 7.11.2018 r.

## Recenzja

### **pracy doktorskiej mgr Wojciecha Biernackiego pt. „Kinetyka procesów rozpadu ozonu w środowisku kwaśnym w obecności węgla aktywnego”**

Ozon – reaktywna alotropowa forma tlenu - znajduje zastosowanie jako utleniacz zanieczyszczeń i środek dezynfekcyjny w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Ozon cząsteczkowy nie jest jednak w stanie zmineralizować wszystkich rodzajów zanieczyszczeń. Od wielu lat ukazują się liczne publikacje dotyczące ozonowania katalitycznego. Jednak wiele z prezentowanych przez nie wyników i ich interpretacji uważa się za kontrowersyjne. Na ogół ozonowanie katalityczne jest często klasyfikowane jako zaawansowany proces utleniania, w którym główną rolę odgrywa wytwarzanie rodników hydroksylowych. Uważa się, że heterogeniczne katalizatory rozkładają ozon na rodniki w znacznie bardziej intensywny sposób niż ich generowanie przez jego spontaniczny rozkład.

Węgłe aktywne, w tym dostępne komercyjnie, były szeroko badane jako katalizatory w procesie ozonowania. Nawet niewielkie ich ilości mogą znacząco zintensyfikować rozkład ozonu. Mimo wieloletnich badań nie ma jednak zgodności co do przebiegu procesu, jego mechanizmu, kinetyki, a nawet produktów. Propozycje wyjaśnienia obserwowanych zjawisk były bardzo różnorodne i często przeczyły sobie nawzajem.

Stabilność ozonu w roztworach wodnych silnie zależy od ich pH, ponieważ aniony hydroksylowe inicjują łańcuchową reakcję jego rozpadu. Dlatego też, aby skupić się na zjawiskach powierzchniowych, należy badania prowadzić w niskich pH, aby udział homogenicznego rozpadu ozonu w całym procesie jego rozpadu był możliwie najmniejszy.

Jak widać wciąż jest tu jeszcze wiele problemów do rozwiązania zarówno w dziedzinie badawczej, jak i teoretycznej.

Autor podjął się ambitnego zadania istotnego poszerzenia stanu wiedzy we wspomnianym obszarze. Zagadnienia stanowiące przedmiot pracy odznaczają się

niewątpliwie oryginalnością. Koncepcja ocenianej pracy doktorskiej jest bardzo interesująco pomyślana.

Ogólnie rzecz ujmując praca miała na celu sprawdzenie wątpliwości występujących w literaturze przedmiotu, zidentyfikowanie ich źródła i zaproponowanie wyjaśnienia. Autor zwrócił szczególną uwagę na obserwowaną kinetykę rozpadu ozonu i na wpływ jaki wywierają na nią zmiany parametrów eksperymentalnych. Powinno to przyczynić się do lepszego zrozumienia zjawiska rozpadu ozonu na węglu aktywnym.

We *Wprowadzeniu* (rozdz. 2) do recenzowanej rozprawy Autor dość obszernie nakreślił jej genezę. Wskazał na ogromne znaczenie i rozpowszechnienie procesów katalitycznego ozonowania z udziałem węgla aktywnych. Pierwsze trzy podrozdziały (2.1-2.3) poświęcone są ozonowi: jego właściwościom, zastosowaniu w technologii uzdatniania wody oraz rozkładowi w wodzie. Tematem następnego podrozdziału (2.4) jest węgiel aktywny. Kolejno omówiona jest jego produkcja, właściwości fizykochemiczne, a dalej zastosowanie węgla aktywnych jako katalizatorów i adsorbentów oraz w technologii uzdatniania wody. Dalsze dwa podrozdziały związane są już bezpośrednio z tematem ocenianej rozprawy. W pierwszym z nich (2.5) poświęconym kinetyce procesu rozpadu ozonu w wodzie omówiona jest rzędowość reakcji chemicznej, kinetyka, mechanizmy i produkty procesu homogenicznego rozpadu ozonu w wodzie oraz proces rozpadu ozonu w wodzie w obecności węgla aktywnego. W drugim (2.6) omówiony jest wpływ dyfuzji na rozpad ozonu na powierzchni węgla. Wprowadzenie kończy krótkie podsumowanie przeglądu literatury (80 pozycji).

Dalszy krótki rozdział 3 to *Cel pracy*. Jest nim lepsze poznanie kinetyki rozpadu ozonu na węglu aktywnym i próba wyjaśnienia procesów zachodzących na jego powierzchni. Zamierzeniem Autora było wykonanie badań podstawowych, których efektem aplikacyjnym może być udoskonalenie systemów uzdatniania wody w układzie ozon/węgiel aktywny. Następnym rozdział 4. *Metodyka* rozpoczyna część eksperymentalną pracy. W rozdziale tym zawarte są trzy podrozdziały: budowa układu doświadczalnego, węgle aktywne stosowane w pracy i ich charakterystyka oraz typowy przebieg eksperymentu rozpadu ozonu na węglu aktywnym. W badaniach zastosowane zostały trzy węgle aktywne: AS – sferyczny węgiel otrzymany z polimerów oraz dwa węgle aktywne komercyjne Filtrasorb 300 i Filtrasorb 400 firmy Chemviron SA (Calgon Carbon Corporation). Ich właściwości zostały dokładnie scharakteryzowane. Na podstawie wyznaczonych niskotemperaturowych izoterm adsorpcji

azotu określona została powierzchnia właściwa, objętość porów, średnia średnica porów. Szkoda, że nie zostały zamieszczone izotermie adsorpcji N<sub>2</sub>. Skład pierwiastkowy węgla określony został metodą analizy elementarnej, kwasowość i zasadowość ich powierzchni wyznaczone zostały przez zobojętnianie odpowiednio NaOH i HCl, natomiast pH<sub>PZC</sub> metodą dryftu pH. W ostatnim podrozdziale szczegółowo opisany jest sposób prowadzenia eksperymentu rozpadu ozonu na węglu aktywnym, a w tym metodyka pomiaru stężenia ozonu rozpuszczonego w wodzie.

Dalej następuje najobszerniejszy (liczący 47 stron) rozdział 5. *Wyniki*. W rozdziale tym przedstawione są wyniki badań uwzględniających wpływ różnych czynników na rozpad ozonu na powierzchni węgla aktywnego. Kolejno rozpatrywany jest wpływ:

- zmiataczy wolnych rodników (alkoholu tert-butyłowego TBA, chlorków),
- użytej kinetyki (rozpad ozonu przy zmienianych w szerokim zakresie dawkach węgla aktywnego F400, od 0,01 do 5.0 g L<sup>-1</sup>),
- ponownego użycia tej samej porcji węgla F400,
- zmian pH (2-5,8) na szybkość rozpadu ozonu w obecności węgla AS,
- ilości węgla F400 w roztworze na stałą szybkości rozpadu ozonu pseudo-I rzędu,
- początkowego stężenia ozonu w roztworze (1,32-10,31 mg L<sup>-1</sup>) na szybkość jego rozpadu w obecności węgla F400,
- zmian szybkości mieszania (200-900 rpm) bez lub w obecności węgla AS,
- podejścia do analizy wyników (procedury pomijania punktów) oraz porównania z innymi pracami,
- rozmiaru ziaren węgla F300 (0,094-1,25 mm) na kinetykę pseudo-I i połówkowego rzędu.

Po omówieniu wyników następuje rozdział zatytułowany *Dyskusja*. Rozpoczyna ją podsumowanie wyników – przedstawienie jedenastu zaobserwowanych ogólnych prawidłowości w procesie rozpadu ozonu na węglu aktywnym w niskim pH. , dalej następuje homogeniczny rozpad ozonu, możliwe reakcje procesu rozpadu ozonu - inicjacja rozpadu ozonu na powierzchni węgla aktywnego i wreszcie następuje proponowany mechanizm procesu rozpadu ozonu na węglu aktywnym.

Kolejny rozdział to *Wnioski*. Jako najistotniejsze można wskazać wykazanie, że

- w całym zakresie wszystkich rozpatrywanych i badanych zmiennych eksperymentalnych, procesy rozpadu ozonu są najlepiej dopasowane do kinetyki rzędu połówkowego,

- dyfuzja cząsteczek ozonu z roztworu do powierzchni węgla aktywnego jest głównym zjawiskiem ograniczającym szybkość procesu jego rozpadu,
- parametrem węgla aktywnego, od którego w największym stopniu zależy szybkość rozpadu ozonu jest zewnętrzna powierzchnia jego ziaren.

Pracę kończy *Podsumowanie*. Autor stwierdza w nim na koniec, że stopień skomplikowania procesu rozpadu ozonu na węglu aktywnym do pewnego stopnia uzasadnia ilość nieścisłości i kontrowersji w literaturze dotyczącej tego procesu. Dalej Autor stwierdza, że choć proponowane w pracy wyjaśnienia są oparte na danych eksperymentalnych to nie można było uniknąć pewnych spekulacji co do proponowanego mechanizmu przebiegu opisywanych zjawisk, czego nie uniknęli inni autorzy prac z tej tematyki.

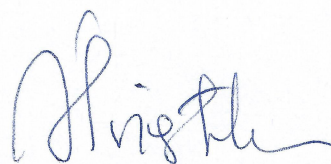
Po zakończeniu lektury opiniowanej pracy nasuwa się kilka uwag i pytań. W podrozdziale 4.2 w tabeli 1 można było podać oprócz ogólnej objętości porów także objętości mikro- i mezoporów. Można było też przedstawić graficznie rozkład objętości porów wg rozmiarów korzystając z raportu aparatu Quantachrome Autosorb. Czym można wytłumaczyć dużą różnicę w średnicach porów węgla F300 i F400 (tu prawie 2 razy mniejsza), jeśli powierzchnie BET są praktycznie jednakowe, a objętości porów różnią się o mniej niż 5%. Jaka część popiołu zawartego w węglach komercyjnych została usunięta po procesie oczyszczania ich gorącym kwasem solnym i gorącą wodą dejonizowaną? Zsumowanie masowych udziałów pierwiastków (C, H, N, S) i popiołu (tabela 1) dla każdego z węgla daje po odjęciu od 100% zbliżone zawartości tlenu: 2,75 i 2,96% mas. Można to ściśle określić z użyciem analizatora CHNSO. Czym więc wytłumaczyć różnicę w kwasowości: 0,12 mval/g i 0, odpowiednio dla węgla F300 i F400? Podobnie dla  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  występuje znaczna różnica: 7,51 wobec 10,05. Pomocną tu powierzchniową zawartość tlenu można z kolei określić metodą SEM/EDS.

W stosunku do cytowanej literatury nasuwa się uwaga odnośnie autorów prac zestawionych w Bibliografii. W części pozycji podawane są obok ich nazwisk pełne imiona, a w części tylko inicjały. W pracy wskazane byłoby zacytowanie pozycji: Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A., *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010 oraz Langley L.A., Fairbrother D.H., *Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials*, *Carbon*, 45 (1), 47-54, 2007.

Praca zredagowana jest bardzo starannie, ale Autor nie ustrzegł się jednak pewnej niedużej liczby usterek. Np. w tekście pracy jednostki objętości podawane są w dwóch wersjach np.  $\text{mol L}^{-1}$  i  $\text{mol dm}^{-3}$ .

Powyższe uwagi nie wpływają na w pełni pozytywną, wysoką ocenę rozprawy mgr Wojciecha Biernackiego. Uzyskane wyniki mają bardzo duże znaczenie teoretyczne, a także użyteczne. Wnoszą dużo elementów nowości naukowej do aktualnego stanu wiedzy.

**Podsumowując**, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska całkowicie spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789). Autor jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie opisu kinetyki procesów rozpadu ozonu w środowisku kwaśnym przy udziale węgla aktywnych. Na podkreślenie zasługuje staranne wykonanie dużej liczby (52) rysunków oraz przytoczenie aż 79 równań. Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Wojciecha Biernackiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski*