

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski
Profesor zwyczajny,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska,
Zakład Technologii Wody i Inżynierii Środowiska,
ul. Pułaskiego 10
70-322 Szczecin
Dziedzina: „Nauki techniczne”
Dyscyplina: "Technologia chemiczna"
Specjalności: „Technologia i inżynieria środowiska”;

Szczecin, 29.10.2018

**Recenzja
rozprawy doktorskiej pt.**

**"Kinetyka procesów rozpadu ozonu w środowisku kwaśnym w obecności węgla
aktywnego"**

wykonanej przez mgr Wojciecha Biernackiego

Recenzję wykonałem zgodnie z pismem z dn. 28.09.2018 r. Prodziekana ds. Naukowych Prof. zw. Dr hab. Marcina Hoffmana, Wydział Chemii Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu (UAM) (L.dz. WCH/227/JT/2018).

Przedmiotem recenzji jest rozprawa w formie zwięzłego maszynopisu pt. „*Kinetyka procesów rozpadu ozonu w środowisku kwaśnym w obecności węgla aktywnego*”, wykonanej pod kierunkiem Prof. zw. dra hab. Jacka Nawrockiego w Zakładzie Technologii Uzdatniania Wody, Wydział Chemii UAM.

Rozprawa zorganizowana jest klasycznie i składa się ze 118 stron maszynopisu, w tym 37 stron część literaturowa, 6 stron metodyka, 47 stron wyniki doświadczeń i ich omówienie, 14 stron dyskusja i wnioski, 7 stron literatury (92 pozycje), a resztę stanowią streszczenia, podziękowania oraz spis treści.

Zwraca uwagę elegancja wyrażania myśli na piśmie i bardzo poprawny j. polski. Pomimo trudnej i specyficznej tematyki badawczej dotyczącej mechanizmów i kinetyki reakcji, doktorant wyrażał się w sposób jasny i logiczny. Recenzent nie dostrzegł ani jednego błędu, nawet tzw. "literówki".

Tematyka pracy dotyczy badań podstawowych najważniejszego etapu technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, mianowicie utleniania i dezynfekcji ozonem. Na podstawie przeglądu literatury doktorant stwierdził, że pomimo wielu lat badań i bogatej literatury, rozpad ozonu do aktywnych rodników hydroksylowych jest różnie opisywany przez autorów, nie ma zgodności co do mechanizmu i kinetyki, zarówno dla reakcji homogenicznej jak i w obecności węgla aktywnego.

Doktorant ustalił, że rzędowość reakcji względem ozonu podawana jest różnie przez różnych autorów. Wśród 41 cytowanych prac na temat homogenicznego rozkładu, w 26 przypadkach proponowano 1 rząd reakcji, w 12 publikacjach – kinetykę 1.5 rzędową, a w 11 pracach kinetykę 2 rzędu. Dodatkowo, bywało że nie dostrzegano korelacji między rzędowością a warunkami rozpadu ozonu.

W ramach celu rozprawy, doktorant podjął się bardzo trudnego ale fascynującego zadania badawczego, aby w miarę możliwości uporządkować te zagadnienia. Zdefiniował co jest wspólne we wszystkich pracach badawczych, a co jest dyskusyjne. Następnie przedstawił ograniczenia (szybkie przemiany reaktywnych form tlenu i ograniczenia aparaturowe do badań tych zjawisk). W końcu postanowił odpowiedzieć na pytanie, co odpowiada za inicjację procesów rozpadu ozonu w układach homogenicznych, a co w heterogenicznych w obecności węgla. Chciałby, aby końcowym efektem Jego badań była propozycja kinetyki rozpadu ozonu na węglu do rodników hydroksylowych i w przyszłości optymalizacja stosowania drogiej technologii ozonowania, prowadząca do pozytywnych efektów ekologicznych.

Recenzowana rozprawa koncentruje się na systematycznych studiach rozpadu ozonu w wodzie na powierzchni węgla aktywnego. Taki proces prowadzi do powstawania rodników hydroksylowych jeśli pH wody > 6 . Doktorant starał się jednak ograniczyć wpływ reakcji rodnikowych w roztworze poprzez obniżenie pH do pH 2. Dzięki temu mógł obserwować rozpad ozonu na powierzchni węgla ale unikając jednocześnie reakcji łańcuchowych w roztworze. Proces tego typu (generowanie $\text{OH}\cdot$) mógłby zostać wykorzystany jako proces tzw. ozonowania katalitycznego, w którym katalizatorem generującym $\text{OH}\cdot$ jest węgiel aktywny. W tej dziedzinie istnieje również wiele sprzecznych prac i informacji (omówione zostały w części literaturowej), i nie ma nawet jednolitego poglądu co do kinetyki rozpadu ozonu na powierzchni węgla.

Na potrzeby interpretacji wyników w części literaturowej doktorant szczegółowo omówił podstawy problematyki rzędowości reakcji - kinetykę rzędu zerowego, rzędu pierwszego (w tym szczególny przypadek reakcji pseudo pierwszego rzędu), rzędu drugiego i rzędu cząstkowego(połówkowego). Przedstawił równania końcowe z wykresami graficznymi przebiegami zmian stężenia reagenta w czasie, bowiem własne wyniki doświadczalne porównywał z przebiegami "klasycznymi".

Doświadczenia prowadził w odpowiedniej instalacji pracującej w układzie przepływowym podczas nasycania roztworu ozonem i w układzie periodycznym w trakcie właściwego badania rozpadu ozonu, zarówno dla roztworu homogenicznego jak i heterogenicznego z zawieszonym węglem. W obu przypadkach stosowano dodatkowe mieszanie. Część analityczna opierała się głównie na metodach chemicznych, typowych dla środowiska wodnego.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest dobrze zaplanowana metodycznie. W trakcie doktorant badań stosował 3 różne komercyjne węgle aktywne (AS, F300, F400), różne ich dawki (od 0.01 g/dm^3 do 5 g/dm^3), różne średnie rozmiary ich ziaren ($0.094 - 1.25 \text{ mm}$), różne początkowe stężenia ozonu ($1.32 - 10.31 \text{ mg/dm}^3$) i różne szybkości mieszania ($200 - 900 \text{ rpm}$). Zakresy w/w warunków prowadzenia eksperymentów umotywowane były w kontekście postawionej tezy badawczej, wynikającej z przeglądu literatury. Zwraca uwagę bieżąca dyskusja każdego eksperymentu w odniesieniu do międzynarodowych publikacji naukowych innych autorów.

Przeprowadzone w rozprawie badania doprowadziły doktoranta do wniosków, że wyniki z pomiarów procesu rozpadu ozonu **najlepiej dopasowują się do równania kinetyki rzędu połówkowego**. Rozpad ten zachodzi na powierzchni węgla i jest charakteru rodnikowego, o bardzo skomplikowanej drodze poprzez szereg wielotorowych reakcji pośrednich i przy ograniczeniach dyfuzyjnych, ograniczeniach związanych z obecnością zmiataczy wolnych rodników i zmianami odczynu pH. Ważnym ustaleniem było stwierdzenie charakteru autokatalitycznego wyłącznie na powierzchni węgla.

Przedstawiona praca niweluje niewątpliwe braki informacji literaturowych i co więcej proponuje zupełnie nowe spojrzenie na proces rozpadu ozonu na powierzchni węgla aktywnego i w odróżnieniu od dotychczas proponowanych kinetyk udowadnia,

że kinetyka połówkowego rzędu niemal idealnie odzwierciedla szybkość rozpadu ozonu na węglu.

Gdyby szukać niedosytu w recenzowanej pracy i pytań do doktoranta, to lista wyglądałaby następująco:

1) Str. 33 - Podany cytat z pracy Faria, Orfao i Pereira[24] skomentowany(przetłumaczony?) został dosyć swobodnie -"*im więcej grup zasadowych..., tym łatwiej zachodzi rozpad ozonu*", podczas gdy cytowani autorzy mówią o: "*...more reactive radicals species..*".

2) W opisie metodyki (rozdział 4) nie podano czy reaktor do badań izolowany był od promieniowania słonecznego i jaką część reaktora stanowiła przestrzeń nad lustrem roztworu?

3) Poczyniono nieopisaną w literaturze obserwację, że początkowe 5 minut eksperymentów jest ważne ze względu na większe zużycie ozonu. Czy nie należało przyjąć do obliczeń nowego stężenie początkowego oznaczonego po 5 minutach?

4) Podrozdział 5.9 - Czy do obliczeń nie należało przyjąć piknometrycznej gęstości węgla zamiast nasypowej?

5) Poczynając od rys. 37 w podpisach stosuje się niefortunny zwrot:" *Wykres zależności stałych szybkości procesu rozpadu ozonu od szybkości mieszania*". Rys. 41 i dalsze podobnie - "*od średnicy ziarna*" lub "*od względnych zmian geometrycznej powierzchni węgla*", itd... Czy od tych parametrów zależy stała szybkości reakcji w stałej temperaturze?

6) Ważnym ustaleniem rozprawy było stwierdzenie, że rodniki hydroksylowe wytwarzają się na powierzchni węgla i tam krótko żyją, podobnie jak na powierzchni fotokatalizatora TiO₂. Do obliczania ich ilości w fotokatalizie stosuje się szybkie reakcje rodników z kwasem tereftalowym (do 2-hydroksyftalowego) lub kumarynę (do 7-hydroksykumaryny). Oba produkty reakcji można oznaczać w spektrometrze fluorescencyjnym. Pytanie do doktoranta, czy tej metody nie da się zastosować do uzyskania pełnego obrazu autokatalitycznego rozpadu ozonu? Literatura opisująca tę metodę poniżej:

- K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto „*Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique*” *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 207 – 210.

- K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto „*Quantum yields of active oxidative*

species formed on TiO₂ photocatalyst” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 134 (2000) 139 – 142.

W/w uwagi w niczym nie umniejszają wysokiej oceny rozprawy mgr Wojciecha Biernackiego.

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 ścisłych i dyscyplinie nauki chemiczne.

Wobec powyższego wnoszę dopuszczenie **mgr Wojciecha Biernackiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

L. Stolarski
29.10.2018