

dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK
Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
Politechnika Koszalińska

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Kidy pt.:

„Wykorzystanie pola ultradźwiękowego w procesach chemicznego usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w matrycach osadów dennych”

1. Podstawa formalna recenzji

Recenzję opracowano w związku z pismem Pana dr. hab. inż. Bartosza Millera, prof. PRz - Prodziekana ds. Nauki i Rozwoju Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej z dnia 13 grudnia 2018 roku oraz na podstawie umowy o dzieło nr NN/33/2018 na opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Kidy.

2. Charakterystyka rozprawy

Recenzowaną rozprawę poświęcono udowodnieniu tezy, że: pole ultradźwiękowe wspomagające zaawansowane metody utleniania wpływa na efektywność rozkładu ftalanu di(2-etyloheksylu) w matrycach osadów dennych oraz pozwala na skrócenie czasu reakcji i zmniejszenie dawki reagentów. Ponadto wybrane parametry zmienne niezależne, takie jak natężenie pola ultradźwiękowego, czas trwania procesu i odczyn mieszaniny mają istotny wpływ na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesach wspomaganych polem ultradźwiękowym.

Pracę stanowi tekst rozprawy zawarty w 6-ciu głównych rozdziałach, w łącznej liczbie 220 stron. W rozprawie można wyróżnić w I części teoretycznej: wprowadzenie (rozdział 1) oraz przegląd aktualnego stanu wiedzy (rozdział 2). W II zasadniczej części badawczej Autorka przedstawiła tezy i założenia pracy (rozdział 3); metodykę badań (rozdział 4); wyniki badań i ich dyskusję (rozdział 5); podsumowanie i wnioski końcowe (rozdział 6) oraz bibliografię, odpowiednie spisy tabel i rysunków oraz załączniki do pracy i streszczenie.

3. Ocena celowości podjęcia tematu

Podjęcie przez Autorkę tematu rozprawy wydaje się uzasadnione i wynika głównie ze względów użytecznych, tzn. zastosowania pola ultradźwiękowego w procesach usuwania trudnorozkładalnych zanieczyszczeń z osadów dennych, a w szczególności oceny przydatności wspomaganego polem ultradźwiękowym wybranych zaawansowanych metod utleniania do usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w matrycach osadów dennych. Wiąże się to z tym, że takie badania nie były realizowane w sposób kompleksowy, polegający na analizie: wpływu parametrów energetycznych pola ultradźwiękowego na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych; wpływu wspomaganego polem ultradźwiękowym jednostkowych wybranych procesów: z użyciem nadtlenu wodoru, klasycznego procesu Fentona oraz modyfikowanego procesu Fentona na skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych oraz wpływu obecności innych trudnorozkładalnych zanieczyszczeń na efektywność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych w wyniku zastosowanych procesów.

4. Merytoryczna ocena rozprawy

Uwzględniając tezę i sformułowane cele, w pracy omówiono w poszczególnych rozdziałach następujące zagadnienia.

Rozdział 1 zawiera wprowadzenie z którego wynika, że w osadach dennych znajdują się niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne stanowiące jeden z najważniejszych problemów środowiskowych. W szczególności dotyczy to związków mało podatnych na konwencjonalne metody unieszkodliwiania. Natomiast zastosowanie pola ultradźwiękowego należącego do metod tzw. „zielonej chemii” jest dobrym sposobem na likwidację takich zanieczyszczeń.

W rozdziale 2. Doktorantka dokonała przeglądu literatury, przedstawiając ogólną charakterystykę osadów dennych w aspekcie zagrożenia środowiskowego, słusznie zwracając uwagę, że kumulacja zanieczyszczeń w takim ośrodku jest wynikiem szeregu procesów zależnych od różnych parametrów fizykochemicznych. Na tej podstawie odniosła się do problemu zamulania zbiorników wodnych w zależności od parametrów hydrologicznych i hydrograficznych, budowy geologicznej zlewni oraz geomorfologii czaszy zbiornika, uwzględniając również parametry geochemiczne w aspekcie ilościowym i jakościowym. W dalszej części przedstawiła problem zmniejszania pojemności w zależności od wielkości zbiorników wodnych na przykładzie zbiorników: w Wilczej Woli, w Brzozy Stadnickiej i Rzeszowie. Finalnie dochodząc w tej części do konkluzji, wspomniała o konieczności usuwania osadów z dna z powodów

ekologicznych i gospodarczych, przy czym słusznie zauważyła, że obecnie głównym powodem usuwania osadów nie jest obecność zanieczyszczeń, a jedynie nadmierne nagromadzenie materii. Logicznym następstwem jest kolejny podrozdział poświęcony usuwaniu osadów dennych z ekosystemu wodnego zbiorników zaporowych metodami mechanicznymi, biologicznymi i chemicznymi. Autorka stwierdziła, że najbardziej efektywna czasowo w odniesieniu do zanieczyszczeń trudnorozkładalnych jest metoda mechaniczna. W następnym podrozdziale (2.2.1) Doktorantka odniosła się do przepisów prawa w aspekcie oceny stanu zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi oraz trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi, w szczególności zwracając uwagę na ftalan di(2-etyloheksylu). Ogólnie przedstawiła charakterystykę badania jakości osadów dennych w oparciu o kryteria geochemiczne, ekotoksikologiczne oraz ekologiczne, będącą podstawą do wskazania ich właściwego zagospodarowania. W konsekwencji w kolejnym podrozdziale (2.2.2) odniosła się do przepisów prawa dotyczących zagospodarowania osadów dennych, które traktowane są jako odpad. Zaprezentowała i opisała schemat autorstwa między innymi promotora Pana prof. Koszelnika, dotyczący postępowania z wydobytymi osadami dennymi, zwracając słusznie uwagę, że potencjał zagospodarowania osadów dennych jest obecnie niedoceniany ze względu na regulacje prawne, jak i nieliczne badania naukowe dotyczące uzdatniania zanieczyszczonych osadów dennych. Następnym logicznym są dwa kolejne podrozdziały. Pierwszy z nich (2.2.3) z uwagi na cenne właściwości osadów dennych dotyczy ich rolniczego zagospodarowania. Doktorantka po raz kolejny zwraca uwagę, na konieczność spełnienia przez osady standardów jakości gleby, w szczególności dotyczących zanieczyszczenia. Powołując się na literaturę, po raz kolejny słusznie wnioskuje, że wykorzystanie osadów dennych w gospodarstwie czy rekultywacji pozwala uniknąć ich uciążliwego składowania z uwagi na procesy w nich zachodzące oraz aspekt finansowy. Doktorantka przytacza różne przykłady literaturowe osadów dennych, które nie stanowią zagrożenia dla środowiska, między innymi ze zbiorników Młyny, w Krempnej, Zesławicach, Majdanie Sopockim oraz Wilczej Woli i mogą z powodzeniem zostać wykorzystane rolniczo oraz takich osadów dennych, które należy wcześniej oczyścić (między innymi z Kanału Bydgoskiego oraz zbiornika zaporowego w Rzeszowie). Na tej podstawie prawidłowo formułuje wniosek, że najbardziej zagrożonymi zanieczyszczeniem są osady denne w zbiornikach zlokalizowanych na obszarach uprzemysłowionych, na dowód przytaczając przykład osadów dennych zbiornika w Rybnickim Zagłębiu Węglowym. Kolejny podrozdział (2.2.4) z uwagi na właściwości geotechniczne osadów dennych przedstawia możliwość zagospodarowania ich w budownictwie, w szczególności w postaci nasypów drogowych, wałów przeciwpowodziowych, zapór ziemnych. Doktorantka powołując się na normę charakteryzuje kryteria

geotechniczne, jakie muszą spełniać takie osady oraz prezentuje ogólnie metody stabilizacji w celu poprawy właściwości geotechnicznych. Przytoczone przez Doktorantkę przykłady literaturowe, z uwagi na odpowiednią wartość współczynnika filtracji osadów dennych, przedstawiają możliwość zastosowania ich w budowie przesłon mineralnych na składowiskach odpadów (Zbiorniki Rożnowski oraz Rzeszowski).

Osady denne, które mogą znaleźć zastosowanie zarówno w rolnictwie jak i budownictwie, nie mogą, jak to słusznie zwracała uwagę Doktorantka, zawierać substancji szkodliwych. Niestety w praktyce zawierają szereg najróżniejszych zanieczyszczeń. Dlatego w kolejnym podrozdziale (2.3) Doktorantka przedstawiła ogólnie zanieczyszczenia występujące w osadach dennych. Przywołała akty prawne zobowiązujące do monitorowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, a także osadów dennych. Wśród substancji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska znalazł się również ftalan di(2-etyloheksylu), będący przedmiotem niniejszej dysertacji. Dlatego Doktorantka kolejny podrozdział (2.4) poświęciła bardzo obszernej charakterystyce tego związku chemicznego w środowisku, a w szczególności zaprezentowała budowę, właściwości fizykochemiczne oraz metodę otrzymywania (2.4.1), zwracając uwagę na wzrost jego rozpuszczalności w środowisku rozpuszczonej materii organicznej, zdolności adsorbowania na cząstkach stałych oraz ze względu na dużą mobilność utrudnione usuwanie metodami mechanicznymi, biologicznymi i chemicznymi. Z uwagi na problemy toksyczności pośrednich związków rozkładu różnych związków chemicznych, Doktorantka w kolejnym podrozdziale (2.4.2) przedstawiła schemat i szczegółowo opisała etapy mikrobiologicznego rozkładu ftalanu di(2-etyloheksylu) w warunkach tlenowych i beztlenowych, zwracając również uwagę na złożony metabolizm w organizmach ludzi i zwierząt, z którymi długoterminowy kontakt stanowi zagrożenie prawidłowego funkcjonowania. W rozdziale (2.4.3) Doktorantka opisała uwarunkowania prawne dotyczące obecności ftalanu di(2-etyloheksylu) w wodzie, powietrzu oraz osadach dennych, w szczególności odnosząc się do wartości granicznych w Polsce i wybranych krajach oraz wynikających z ustaleń światowych organizacji i agencji zdrowia. W kolejnym podrozdziale (2.4.4) szczegółowo przedstawiła źródła zanieczyszczeń ftalanem di(2-etyloheksylu). Skupiła uwagę na wielkości produkcji tego związku chemicznego w wybranych krajach na świecie oraz Polsce. W szczególności zwróciła uwagę na zastosowanie ftalanu di(2-etyloheksylu) jako plastyfikatora w produkcji ogólnie pojętych tworzyw sztucznych w wielu branżach oraz następnie problemu uwalniania się tego związku chemicznego do środowiska. Według przytoczonych danych literaturowych całkowita emisja ftalanu di(2-etyloheksylu) została oszacowana na 28.653 ton/rok. Duża część trafia do ścieków i dalej po oczyszczalni do wód powierzchniowych. Doktorantka słusznie zwróciła uwagę, że istotnym źródłem

ftalanu di(2-etyloheksylu) są odcieki ze składowisk odpadów, i co najgorsze stężenie w odciekach może być dużo większe od stężenia wynikającego z rozpuszczalności, co wynika, jak już wcześniej wspomniała, z adsorpcji na materii organicznej. Kolejny podrozdział (2.4.5) jest kontynuacją poprzedniego i dotyczy występowania ftalanu di(2-etyloheksylu) w środowisku. Doktorantka ponownie przedstawiła problem obecności w fazie gazowej i ciekłej, zwracając uwagę na wyższe stężenia w aglomeracjach miejskich i obszarach przemysłowych oraz ponownie przedstawiła zdolności adsorpcyjne na cząstkach stałych. Jeszcze raz odniosła się do większego stężenia ftalanu di(2-etyloheksylu), a niżeli wynika to z rozpuszczalności z uwagi na adsorpcję na materii organicznej, tym razem jednak w środowisku wód powierzchniowych i podziemnych. Doktorantka przedstawiła źródła ftalanu di(2-etyloheksylu) w glebie, ponownie skazując na odcieki ze składowisk komunalnych. Co istotne, opisała metodę migracji w glebie w postaci rozpuszczalnych w wodzie kompleksów jakie tworzą np. z kwasami fulwowymi. Nawiązując do tematu pracy przedstawiła znaczne zróżnicowanie stężenia ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych wybranych rzek i jezior na świecie i Polsce, zwracając uwagę na parametry zmienne niezależne (temperatura, odczyn, zawiesina oraz związki azotu), które mają wpływ na zawartość ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych. Doktorantka podsumowując ten podrozdział, stwierdziła że ftalan di(2-etyloheksylu) zawarty w wodzie, osadach dennych oraz glebie może wnikać do organizmów żywych, jednak sposób jego przenoszenia pomiędzy ogniwami łańcucha pokarmowego jest niejasny, na dowód podała przykład z literatury. Konsekwencją logiczną jest kolejny podrozdział (2.4.6) który dotyczy oddziaływania ftalanów na organizmy żywe. Doktorantka uzasadniając ich toksyczność, przedstawiła informacje literaturowe odnośnie negatywnego wpływu na funkcjonowanie gruczołów dokrewnych, układu płciowego, możliwość uszkodzenia DNA i wystąpienia zaburzeń psychicznych, a także chorób nowotworowych. Następny podrozdział w przeglądzie aktualnego stanu wiedzy (2.5.1) dotyczy sposobów usuwania trwałych zanieczyszczeń organicznych z osadów dennych. Doktorantka ponownie przypomniała, że potencjał zagospodarowania osadów dennych jest obecnie niedoceniany, i że najlepiej osady zanieczyszczone poddać procesom unieszkodliwiania, aby następnie można było je odpowiednio zagospodarować. Na tej podstawie przedstawiła w postaci schematu i szczegółowo opisała metody remediacji osadów dennych. Przyniosła literaturowe przykłady usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych metodami termicznymi, promieniowaniem mikrofalowym lub przy wykorzystaniu zeolitów, likwidacji pestycydów metodami adsorpcyjnymi. Odniosła się również do najczęściej stosowanej metody biologicznej przedstawiając jej zalety i wady. Pozytywnie oceniła z metod chemicznych zaawansowane metody utleniania, przedstawiając mechanizm działania tej metody oparty o wysoce reaktywne rodniki

hydroksylowe. Na potwierdzenie przytoczyła przykład patentu technologii usuwania z gleby i osadów dennych metali ciężkich, pestycydów, dioksyn i węglowodorów metodą chemicznego utleniania. Ostatecznie nawiązała do meritum pracy twierdząc, że obecnie istnieją jedynie nieliczne badania nad usuwaniem ftalanów tą metodą. Powołując się na literaturę, słusznie stwierdziła, że lepsze w sensie efektów końcowych jest połączenie kilku metod. W następnym podrozdziale (2.5.2) niezwykle dokładnie przedstawiła proces Fentona, w szczególności w odniesieniu do remediacji gleby i osadów dennych. Przedstawiła przykłady literaturowe usuwania WWA, fenentrenu, pirenu oraz pestycydów, wskazując ograniczenia metody i kolejny raz wskazując problem usuwanych zanieczyszczeń na skutek procesu adsorpcji na cząstkach stałych. Doktorantka słusznie jeszcze raz podkreśliła, powołując się na przykład literaturowy, że lepsze efekty końcowe osiągnąć można stosując kilka metod łącznie. Kolejny podrozdział (2.5.3) poświęciła metodzie przy zastosowaniu pola ultradźwiękowego w remediacji osadów dennych. Szczegółowo opisała mechanizm powstawania kawitacji na skutek emitowanych do fazy wodnej ultradźwięków, ze szczególnym uwzględnieniem powstawania i funkcjonowania rodników hydroksylowych. Zjawisko jest o tyle istotne, że przyspiesza reakcje chemiczne i fizyczne. Doktorantka w dalszej części, wzorem poprzednich podrozdziałów, przytoczyła przykłady literaturowe potwierdzające pozytywny wpływ metod sonochemicznych na degradację związków organicznych – między innymi kwasów humusowych, trihalometanu, PCB oraz WWA. W tym miejscu również potwierdziła, że lepszy rezultat można osiągnąć stosując metody łączone, wskazując na przykład literaturowy połączenia ultradźwięków z H_2O_2 lub procesem Fentona w usuwaniu dichlorofosu.

W rozdziale 3 Doktorantka, na podstawie przedstawionego stanu wiedzy w zakresie wykorzystania pola ultradźwiękowego w procesach usuwania trudnorozkładalnych zanieczyszczeń z osadów dennych, zaprezentowała tezy, cele oraz zakres pracy, co ująłem w charakterystyce pracy (2 pkt.).

II-gą część pracy – tzw. badawczą rozpoczyna rozdział 4, który dotyczy metodyki badań. Doktorantka przedstawiła odczynniki chemiczne zastosowane w trakcie badań, wymieniła aparaturę pomiarową oraz co istotne niezwykle szczegółowo opisała metody badawcze i analizy fizykochemiczne, które obrazują wysiłek Doktorantki w trakcie realizacji tej pracy badawczej.

Rozdział 5 stanowi zasadniczą badawczą część pracy. Doktorantka prezentuje wyniki badań i mechanizm przyczynowo-skutkowy zaobserwowanych zmian parametrów wynikowych w zależności od zmiany parametrów niezależnych. W pierwszym podrozdziale (5.1) przedstawia wpływ samego pola ultradźwiękowego na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu)

w osadach dennych. Zmiennymi niezależnymi były następujące parametry: odczyn pH (3; 5; 7,95; 9; 10 i 11), czas ekspozycji t (5, 15, 30 i 60 min), amplituda drgań A (20%, 30%, 40% i 50%), objętość próbki (20, 40 i 80 cm³), stężenie początkowe ftalanu di(2-etyloheksylu) C_0 (10, 20, 50, 70 i 100 mg/kg s.m.) oraz dawka innych zanieczyszczeń w stężeniu 3,2 mg/kg s.m. 16. substancji z grupy WWA oraz 4,0 mg/kg s.m. 20. z grupy chloroorganicznych pestycydów). Parametry zmienne wynikowe to: efektywność usuwania obliczana jako iloraz stężenia po przyjętym czasie ekspozycji C_t [mg/kg s.m.] do stężenia początkowego ftalanu di(2-etyloheksylu) w badanych osadach dennych C_0 [mg/kg s.m.], stężenie rozpuszczonego węgla organicznego RWO [mg/g s.m.], zawartość materii organicznej OM [%] oraz stężenie H₂O₂ [μM]. Wyniki badań pozwoliły jednoznacznie stwierdzić, że w miarę wzrostu wartości parametrów zmiennych niezależnych w badanych przedziałach zmian, wzrasta skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych oraz stężenie rozpuszczonego węgla organicznego RWO, a jednocześnie maleje zawartość materii organicznej OM. Doktorantka, bazując na przeglądzie literatury, zmiany parametrów wynikowych wytłumaczyła większą wartością energii wprowadzonej do próbki, co skutkowało zwiększeniem liczby pęcherzyków kawitacyjnych, a tym samym rodników hydroksylowych i nadtlenu wodoru. Co istotne, eksperyment pozwolił również stwierdzić, że wzrost gęstości mocy powyżej pewnych granicznych wartości, skutkuje zmniejszeniem efektywności usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z powodu między innymi wzrostu ilości tzw. zmiataczy. Dodatkowym atutem recenzowanej dysertacji jest realizacja badań, które pozwoliły stwierdzić, że w roztworze wodnym odczyn nie jest tak istotny, jak w osadach dennych w trakcie usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w procesie nadźwiękawiania oraz że czas tzw. starzenia wpływa negatywnie na efektywność likwidacji ftalanu di(2-etyloheksylu) z uwagi na zjawisko adsorpcji. Ponadto badania Doktorantki potwierdziły, że pomimo malejącej efektywności usuwania wraz ze wzrostem stężenia początkowego w osadach dennych, wzrasta stężenie usuniętego ftalanu di(2-etyloheksylu) ponieważ występuje większa dostępność do rodników hydroksylowych, jak również na podstawie wyników badań można stwierdzić, że obecność innych zanieczyszczeń w postaci wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych nie wpływa znacząco na zmniejszenie efektywności usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w wyniku działania fali akustycznej. Również w tej części pracy, Doktorantka powołuje się na literaturę w celu potwierdzenia zaobserwowanych zmian parametrów wynikowych, oczywiście w odniesieniu do innych zanieczyszczeń.

W kolejnym podrozdziale (5.2) Doktorantka przedstawia wpływ samego nadtlenu wodoru na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych. Zmiennymi niezależnymi były

następujące parametry: odczyn pH (3; 5; 7,95; 10), czas ekspozycji t (1, 2, 4, 12 i 24 h), stosunek molowy ftalanu di(2-etyloheksylu) (const=0,13 mmol/kg s.m.) do nadtlenu wodoru (2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:28, 1:50, 1:100, 1:1000, 1:5000 i 1:10000), stężenie początkowe ftalanu di(2-etyloheksylu) oraz dawka innych zanieczyszczeń w układzie tak jak poprzednio. Parametry zmienne wynikowe były identyczne jak wcześniej z wyjątkiem stężenia H₂O₂ [μM]. Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że zastosowanie H₂O₂ jest mniej efektywne w usuwaniu ftalanu di(2-etyloheksylu) w porównaniu z polem ultradźwiękowym, a zwiększenie w rozpatrywanym przedziale dawki H₂O₂ oraz obniżenie odczynu pH powoduje zwiększenie procesu utleniania zanieczyszczeń o osadach dennych z jednoczesnym obniżeniem zawartości materii organicznej. Doktorantka słusznie zauważyła, że w takich warunkach jony żelaza wspomagają proces utleniania. Niemniej jednak zmiana odczynu środowiska nie miała istotnego wpływu na zmianę stężenia zanieczyszczeń. Wraz ze wzrostem stężenia początkowego, odnotowano spadek efektywności usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych oraz stwierdzono, że obecność innych zanieczyszczeń w postaci WWA również nie wpływa istotnie na redukcję ftalanu di(2-etyloheksylu). Doktorantka powołując się na literaturę, potwierdziła niewielką skuteczność zastosowania H₂O₂ w likwidacji ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych, po raz kolejny wskazując celowe zastosowanie metod łączonych.

Dlatego w kolejnym podrozdziale (5.3) Doktorantka prezentuje wyniki badań wpływu nadtlenu wodoru wspomaganego polem ultradźwiękowym w celu usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych. Doktorantka stwierdziła, że jedynie alkaliczne środowisko pH=10 gwarantuje skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych tak łączoną metodą. Zastosowane indywidualnie było w najlepszym przypadku (t=60 min) mniej skuteczne o około 11%. Co interesujące w odniesieniu do najniższej dawki H₂O₂ stwierdzono, wzrost efektywności procesów łączonych, natomiast dla dużych dawek H₂O₂ zaobserwowano obniżenie efektywności procesów łączonych na skutek reakcji rodników hydroksylowych z nadmiarem H₂O₂. Doktorantka na podstawie badań stwierdziła, że optymalny stosunek molowy ftalanu di(2-etyloheksylu) do H₂O₂ wynosi 1:1. Jednocześnie stwierdziła, że w miarę wzrostu czasu, wzrasta stężenie rozpuszczonego węgla organicznego RWO oraz maleje zawartość materii organicznej OM. Między parametrami występuje korelacja liniowa. Ponadto wraz ze wzrostem natężenia fali akustycznej, jak również w miarę zmniejszania stężenia początkowego wzrasta efektywność procesów łączonych. Obecność innych trudnorozkładalnych związków organicznych nie wpływa istotnie na redukcję ftalanu di(2-etyloheksylu), jednak mniejsze

stężenie początkowe tej substancji powoduje mniejszy efekt jej redukcji na skutek ograniczonego dostępu do rodników hydroksylowych. Wyniki badań wskazują, że pole ultradźwiękowe odgrywa główną rolę w redukcji stężenia ftalanu di(2-etyloheksylu) w procesach łączonych w rozpatrywanym przedziale czasu, w szczególności dla optymalnej dawki H_2O_2 na poziomie 0,13 mmol/kg s.m. i odczynie $pH=10$.

W kolejnym podrozdziale (5.4) Doktorantka analizowała wyniki badań wpływu samego procesu Fentona na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych. Przyjęła stałą zawartość ftalanu di(2-etyloheksylu) wynoszącą 0,13 mmol/kg s.m. i odczyn $pH=3$. Zmienne niezależnymi były: czas ekspozycji oraz stosunek molowy ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+2} . Stwierdziła, że wprowadzenie większej dawki żelaza(II) oraz nadmiar H_2O_2 powoduje zahamowanie procesu redukcji ponieważ jony żelaza(II) pełnią rolę tzw. zmiataaczy rodników hydroksylowych. Jak wynika z badań, uwzględniając efekt ekonomiczny, optymalny stosunek $H_2O_2:Fe^{+2}$ to 1:1. Dlatego badając wpływ odczynu na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) przyjęła taki stosunek molowy. Parametrami zmiennymi niezależnymi były: czas ekspozycji oraz odczyn pH . Doktorantka potwierdziła, że najbardziej efektywnie w miarę upływu czasu w badanym zakresie zmian, proces zachodzi w środowisku kwaśnym przy $pH=3$. Ponadto obniża się zawartość materii organicznej OM i tym razem nie występuje korelacja liniowa z rozpuszczalnym węglem organicznym RWO na skutek gwałtownego wzrostu wartości na początku procesu. Doktorantka badając wpływ zawartości początkowej ftalanu di(2-etyloheksylu) na jego rozkład, przyjęła uzyskane wcześniej wartości optymalne stosunku molowego ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+2} 1:1:1 oraz odczyn $pH=3$. Parametrami zmiennymi niezależnymi były: czas ekspozycji oraz tym razem zawartość początkowa ftalanu di(2-etyloheksylu). Na podstawie analizy badań stwierdziła, podobnie jak poprzednio, że w badanym przedziale zmian, w miarę obniżania zawartości początkowej ftalanu di(2-etyloheksylu) uzyskuje się lepszą efektywność rozkładu tego związku chemicznego. Jednak obecność dodatkowych zanieczyszczeń z grupy WWA wpływa negatywnie na skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) o około 11% w przypadku najniższej rozpatrywanej zawartości początkowej. Doktorantka stwierdziła, że metoda Fentona jest lepsza w sensie redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu) w porównaniu do zastosowania jedynie H_2O_2 . Ponadto powołując się na literaturę, potwierdziła stwierdzone zależności w odniesieniu do różnych zanieczyszczeń organicznych, po raz kolejny zwracając uwagę, że w wyniku adsorpcji zanieczyszczeń w osadach dennych proces utleniania może być mniej skuteczny.

Konsekwentnie w następnym podrozdziale (5.5) Doktorantka badała wpływ wspomagania ultradźwiękami procesu Fentona na efektywność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu)

z osadów dennych. W pierwszej kolejności zmiennymi niezależnymi były: czas ekspozycji oraz odczyn. Doktorantka na tym etapie badań przyjęła stałą wartość natężenia fali akustycznej ($3,97 \text{ W/cm}^2$) oraz dawki reagentów przy stosunku molowym ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+2} 1:1:1. Najbardziej efektywnie w miarę upływu czasu w badanym zakresie zmian, proces zachodził przy odczynie $\text{pH}=10$, podobnie zresztą jak w poprzednich eksperymentach w których zastosowano metody ultradźwiękowe. W badaniach wpływu dawki reagentów na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych zmieniano czas ekspozycji oraz proporcje molowe ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+2} , które były takie same jak w przypadku samodzielnego procesu Fentona. Doktorantka przyjęła stałą wartość amplitudy ($A=30\%$) oraz najbardziej efektywną odczynu ($\text{pH}=10$). Również w tym przypadku, efektywny zakres dawki H_2O_2 wynosił od 0,13 do 13 mmol/kg s.m. Natomiast zwiększenie dawki jonów żelaza w stosunku do H_2O_2 skutkowało jak wcześniej, spadkiem redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu). Podobnie jak wcześniej, uwzględniając efekt ekonomiczny optymalny stosunek $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{+2}$ wyniósł 1:1. Jednocześnie stwierdziła, że w miarę wzrostu czasu reakcji, analogicznie jak w poprzednich badaniach, wzrasta stężenie rozpuszczonego węgla organicznego RWO oraz maleje zawartość materii organicznej OM. Zdaniem Doktorantki między parametrami występuje silna korelacja liniowa. Również na tym etapie badań, Doktorantka stwierdziła, że w miarę upływu czasu wzrost amplitudy drgań skutkuje również wzrostem efektywności redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu), jednak w tej sytuacji lepsze wyniki redukcji uzyskiwała stosując samodzielne nadźwiękowanie. W miarę obniżania zawartości początkowej ftalanu di(2-etyloheksylu) uzyskiwała większą efektywność unieszkodliwiania tego związku chemicznego oraz odnotowała wystąpienie efektu synergistycznego w odniesieniu do procesów jednostkowych. Obecność dodatkowych zanieczyszczeń z grupy WWA wpłynęła negatywnie na skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) o około 20% w przypadku najniższej zawartości początkowej C_0 . Ponadto uzyskiwała nieznacznie mniejszą efektywność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów nieoczyszczonych. W odniesieniu do wcześniej analizowanych metod to wspomaganie ultradźwiękami procesu Fentona, pozwoliło uzyskać najlepszą efektywność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych.

W kolejnym podrozdziale (5.6) Doktorantka analizowała wyniki badań wpływu samego modyfikowanego procesu Fentona na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych, w którym katalizatorem było Fe^{+3} . Analogicznie jak w przypadku metody Fentona, przyjęła stałą zawartość ftalanu di(2-etyloheksylu) wynoszącą 0,13 mmol/kg s.m. i odczyn $\text{pH}=3$. Parametrami zmiennymi niezależnymi były: czas ekspozycji oraz stosunek molowy ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+3} . Stwierdziła, że wprowadzenie większej dawki żelaza(III)

spowodowało obniżenie skuteczności procesu redukcji. Optymalny stosunek $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{+3}$, podobnie jak w poprzednich badaniach wyniósł 1:1. Odnotowany tą metodą wzrost efektywności usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w stosunku do klasycznej metody Fentona uzasadniła opisując mechanizm przyczynowo-skutkowy w oparciu o literaturę. Badając wpływ odczynu na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) przyjęła optymalny stosunek molowy ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+3} 1:1:1. W badaniach tych parametrami zmiennymi niezależnymi były: czas ekspozycji oraz odczyn. Analiza tego procesu potwierdziła, że najbardziej efektywnie zachodził w ciągu czterech pierwszych godzin przy odczynie $\text{pH}=3$. Doktorantka odnotowała też, obniżenie zawartości materii organicznej i brak korelacji liniowej z rozpuszczalnym węglem organicznym. Zastosowanie pirofosforanu sodu jako czynnika chelatującego w środowisku $\text{pH}=7$, okazało się mniej skuteczne w stosunku do $\text{pH}=3$. Doktorantka badając wpływ zawartości początkowej ftalanu di(2-etyloheksylu) na jego rozkład, również tu przyjęła uzyskane wcześniej wartości optymalne stosunku molowego ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+3} 1:1:1 oraz odczyn $\text{pH}=3$. Parametrami zmiennymi niezależnymi były: ponownie czas ekspozycji oraz tym razem zawartość początkowa ftalanu di(2-etyloheksylu). Na podstawie analizy badań stwierdziła, podobnie jak poprzednio, że w badanym przedziale zmian, w miarę obniżania zawartości początkowej uzyskuje się lepszą efektywność rozkładu ftalanu di(2-etyloheksylu). Dla małej zawartości początkowej C_0 efektywność tego procesu w stosunku do klasycznego procesu Fentona była większa. Przy większej zawartości początkowej ftalanu di(2-etyloheksylu) Doktorantka uzyskała porównywalne wartości w odniesieniu do klasycznego procesu Fentona. Ponadto podobnie jak w poprzednich badaniach, w odniesieniu do najniższej zawartości początkowej ftalanu di(2-etyloheksylu) obecność dodatkowych zanieczyszczeń z grupy WWA, wpływała negatywnie na skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu). Doktorantka stwierdziła, że modyfikowana metoda Fentona jest lepsza w sensie redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu) w porównaniu do zastosowania jedynie H_2O_2 . Jednak jak to potwierdzają dane literaturowe, modyfikowany proces Fentona nie pozwala uzyskać wysokich wartości redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych.

Konsekwentnie w następnym podrozdziale (5.7) Doktorantka przedstawiła wyniki badań wpływu wspomagania ultradźwiękami modyfikowanego procesu Fentona na efektywność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych. W pierwszej kolejności, podobnie jak wcześniej, zmiennymi niezależnymi były: czas ekspozycji oraz odczyn. Doktorantka na tym etapie badań przyjęła też stałą wartość natężenia fali akustycznej ($3,97 \text{ W/cm}^2$) oraz dawki reagentów przy stosunku molowym H_2O_2 do jonów Fe(III) 1:1. Podobnie jak w poprzednich

eksperymentach, w których zastosowano metody ultradźwiękowe, proces zachodził najbardziej efektywnie przy odczynie 10, jednak w tym przypadku pozytywne rezultaty uzyskano też w naturalnym środowisku reakcji, a po wprowadzeniu pirofosforanu sodu efektywność wzrosła maksymalnie o około 5,5 %. W badaniach wpływu dawki reagentów na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych tym razem zmieniano czas ekspozycji oraz proporcje molarne ftalanu di(2-etyloheksylu) do H_2O_2 i Fe^{+3} . Doktorantka przyjęła stałą wartość amplitudy ($A=30\%$) oraz najbardziej efektywną wartość odczynu ($pH=10$). Również w tym przypadku, zwiększenie dawki jonów żelaza w stosunku do H_2O_2 skutkowało spadkiem redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu). Podobnie jak wcześniej Doktorantka stwierdziła, że w miarę wzrostu czasu reakcji maleje zawartość materii organicznej OM oraz wzrasta stężenie rozpuszczonego węgla organicznego RWO. Pomędzy parametrami występuje silna korelacja liniowa. W miarę upływu czasu w badanym przedziale, wzrost amplitudy drgań skutkuje również wzrostem efektywności redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu). Tym razem w miarę obniżania zawartości początkowej ftalanu di(2-etyloheksylu) uzyskiwała największą efektywność unieszkodliwiania tego związku chemicznego. Obecność dodatkowych zanieczyszczeń z grupy WWA również wpływała negatywnie na skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu), jednak już w mniejszym stopniu w porównaniu z innymi metodami. Ponadto uzyskiwała podobną efektywność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów zarówno oczyszczonych jak i nieoczyszczonych, natomiast większe różnice efektywności utleniania ftalanu di(2-etyloheksylu) odnotowała w procesie jego starzenia. W odniesieniu do wcześniej analizowanych metod, to wspomaganie ultradźwiękami zmodyfikowanego procesu Fentona, pozwoliło uzyskać najlepszą efektywność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych.

Dodatkowym atutem pracy jest ocena zastosowanych procesów w aspekcie środowiskowym i finansowym (5.8). Doktorantka przedstawiła zestawienie zbiorcze skuteczności usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych (5.8.1) analizowanymi metodami przyjmując optymalny czas $t=60$ min. Potwierdziła, że najlepsze efekty uzyskuje się metodą zmodyfikowanego procesu Fentona wspomaganą ultradźwiękami w doniesieniu do redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu) ale i również materii organicznej OM. Następnie powołując się na literaturę, przedstawiła przykłady badań redukcji ftalanu di(2-etyloheksylu) różnymi metodami – między innymi biologicznymi i chemicznymi, przedstawiając na tym tle wyniki uzyskane w ramach badań własnych. Doktorantka ponadto wykonała badania wymywania (5.8.2) wybranych pierwiastków chemicznych (Ni, Cu, Zn, Pb, Al., K, Mg i Ca) z osadów dennych oraz przeprowadziła analizę możliwości powstawania pośrednich produktów rozkładu (5.8.3) w trakcie prowadzonych procesów identyfikując 2-etyloheksanol oraz kwas 2-etyloheksanowy. W tym

przypadku również wykorzystwała literaturę, na podstawie której stwierdziła, że istnieją różne teorie na temat szkodliwości produktów pośrednich, dlatego słusznie wniosowała, że niezbędny jest monitoring oraz dalsze badania. Unieszkodliwianie ftalanu di(2-etyloheksyłu) zostało opracowane dla warunków laboratoryjnych i wynika z niego, że jedynie metody łączone gwarantują efekt ekonomiczny. Jednak, jak słusznie zauważyła, aby oszacować koszt unieszkodliwiania trudnorozkładalnych zanieczyszczeń organicznych należałoby przeprowadzić badania w skali technicznej.

Doktorantka podjęła się wykonania wielu czasochłonnych i trudnych metodycznie analiz laboratoryjnych. Przeprowadzone eksperymenty oraz dokonana weryfikacja uzyskanych wyników w oparciu o literaturę, pozwoliły Jej na wyciągnięcie właściwych wniosków końcowych (6.0). W konsekwencji można stwierdzić, że rezultaty badań i wynikające z nich wnioski szczegółowe, zaprezentowane w doktoracie, w pełni dowodzą słuszności tez przyjętych w niniejszej pracy.

Reasumując merytoryczną ocenę rozprawy stwierdzam, że Pani mgr. inż. Małgorzata Kida udowodniła efektywność wspomagania polem ultradźwiękowym metod utleniania ftalanu di(2-etyloheksyłu) w matrycach osadów dennych, a w szczególności roli natężenia pola ultradźwiękowego, czasu trwania procesu oraz odczynu w zakresie sformułowanym w tezie rozprawy.

Zarysowane cele pracy zostały zrealizowane. Podejście do tematyki, znajomość metod badawczych świadczą o osiągnięciu przez Doktorantkę poziomu dojrzałości naukowej i uzasadniają postawienie wniosku o opanowaniu umiejętności samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych. Ponadto wykazała, że korzystając z wiedzy teoretycznej w dyscyplinie badań jest zdolna do samodzielnej pracy naukowej, o czym świadczy rozwiązanie szeregu zagadnień związanych z zastosowaniem pola ultradźwiękowego w procesach usuwania trudnorozkładalnych zanieczyszczeń z osadów dennych.

Wnioski przedstawione w recenzowanej rozprawie wynikają z badań i są poprawne.

Podczas czytania i analizowania treści rozprawy nasunęły się uwagi redakcyjne oraz dyskusyjne, które nie wpływają na obniżenie wartości merytorycznej rozprawy. Najważniejsze z nich przedstawiam poniżej.

Uwagi redakcyjne:

- W rozprawie znajdują się błędy interpunkcyjne, które nie mają znaczącego wpływu na pozytywną ocenę pracy.

-
- Do rzeczowników policzalnych lepiej stosować słowo „liczba”, „dawka”, „objętość” a nie „ilość” – np. „... wpływ ilości wprowadzonego H_2O_2 ...” – lepiej „... wpływ dawki H_2O_2 ...” – str. 65.
 - W wykazie akronimów i skrótów brak np. parametrów pola ultradźwiękowego – str. 7.
 - Rozdział przedstawiający cel, tezę i zakres pracy powinien być umieszczony za rozdziałem pierwszym - wprowadzającym. Moim zdaniem zwiększyłyby to czytelność przeglądu aktualnego stanu wiedzy, w kontekście celu pracy.
 - Doktorantka pisze – „*Wzrost wartości A pozwolił ...*” – str. 75 lub „... dla $t=1, 2, 3$...” – str. 125. W tego typu pracy czytelniej używać pełnych nazw parametrów zmiennych, tym bardziej że nie wszystkie występują w wykazie akronimów i skrótów – str. 7.
 - Wykresy na rysunkach powinny być większe, ponieważ zwiększyłyby to ich czytelność.
 - Nieczytelne linie wykresów na rysunku 5.2 – str. 78.
 - W rozdziale 5.8.4 jest odwołanie do tabeli 3.5, a powinno być do tabeli 5.5 – str. 150.
 - Tekst literatury, załączników i streszczenia inaczej sformatowany (mniejsza czcionka, inne odległości między wierszami) w porównaniu z pozostałymi rozdziałami.
 - **Uwagi dyskusyjne:**
 - Jaki jest mechanizm „sorpacji ftalanu di(2-etyloheksylu) na rozpuszczonej materii organicznej” – str. 34.
 - „Zawartości ftalanu di(2-etyloheksylu) w glebie nie są zróżnicowane w zależności od sposobu jej użytkowania [Tabela 2.11]” – str. 40. Na podstawie cytowanej tabeli, w szczególności zawartości maksymalnych, można stwierdzić wręcz przeciwnie – że zawartości w glebie są zróżnicowane.
 - „... sorpcją na cząstkach stałych ...” – str. 51, „... sorpcja zanieczyszczeń przez sorbent ...” – str. 88. Czy mamy tu do czynienia z procesem sorpcji czy może adsorpcji?
 - Zbyt ogólnie opisano pobór osadów dennych ze Zbiornika Rzeszów – str. 61.
 - Temperatura jest istotnym parametrem w procesie uwalniania ftalanu di(2-etyloheksylu) z tworzyw sztucznych. Badania realizowano w temperaturze $20\pm 5^\circ C$. Czy zakres od 15 do $25^\circ C$ nie jest zbyt duży? Jak wygląda problem tzw. przeniesienia skali, tzn. odniesienia wyników badań realizowanych w temperaturze jw. do warunków rzeczywistych?
 - W jaki sposób Doktorantka planowała doświadczenia, w szczególności jak dobierała zakresy parametrów zmiennych niezależnych?
 - Dlaczego parametrem zmiennym wynikowym jest iloraz C_t/C_0 . Czy nie czytelniej stosować C_t ?
-

-
- Dlaczego „*Wzrost wartości amplitudy drgań w procesie usuwania DEHP był nieistotny przy wartościach pH równych 3, 5, 7,95*” – str. 76. Brak w pracy definicji kiedy zmiana wartości parametrów zmiennych niezależnych jest istotna, a kiedy nie. To samo dotyczy określenia „przydatność” – str. 83.
 - Wystąpił problem zaokrągleń wartości np. gęstości mocy do 2 miejsc – 408,96 W/dm³, gęstości energii do 1 miejsca – 2512068,9 J/dm³ – str. 77 lub do 4 miejsc współczynnika korelacji liniowej – 0,9997 lub współczynników funkcji liniowej na rysunku 5.7 – str. 84.
 - Podpisy pod rysunkami w tekście oraz opisy tabel w załączniku powinny szczegółowo odnosić się do parametrów zmiennych niezależnych i wynikowych przedstawionych na wykresach i tabelach, np. w podpisie rysunku 5.2 brakuje odniesienia do zmiany czasu – str. 78, podobnie na rysunku 5.4 – str. 81, rysunku 5.6 – str. 83 i dalszych.
 - Zastąpienie wykresów punktowych np. wykresami wynikającymi z aproksymacji wielomianowej wzbogaciłoby treść pracy.
 - Powoływanie się na literaturę w części „Wyniki badań i dyskusja” aby jedynie przedstawić nazwiska autorów realizujących podobne eksperymenty naukowe nie wnosi istotnych informacji – str. 90.
 - Jaka jest przyczyna różnego przebiegu zmian wartości wskaźnika rozpuszczalnego węgla organicznego w funkcji czasu dla różnych wartości odczynu, w szczególności inna dla pH 7,95 w porównaniu z pH 3 i 10 – rysunek 5.18e – str. 99?
 - Czy nie lepiej na rysunku 5.37e w celu przybliżenia zależności zmian wartości materii organicznej OM w funkcji zmian wartości rozpuszczonego węgla organicznego RWO, zamiast funkcji liniowej, zastosować wykres w postaci np. funkcji wykładniczej?
 - Na podstawie tabeli H-1 i rysunku 5.42 największa skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) osiągnięta została po czasie t=12 h, a nie t=24 h – str. 126.
 - Doktorantka twierdzi, że w czasie od 15 do 60 min odnotowano nieznaczne obniżenie skuteczności procesu usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu). Jednak jak wynika z wykresu przedstawionego na rysunku 5.53, dla amplitudy A=50% skuteczność wzrosła o około 17%.
 - Ponowne przedstawienie rodzaju badań oraz celu pracy w rozdziale „Podsumowanie i wnioski” nie wnosi w tej części istotnych informacji.

5. Wniosek

Przedstawiona przez Panią mgr. inż. Małgorzatę Kidę rozprawa doktorska pt.: „Wykorzystanie pola ultradźwiękowego w procesach chemicznego usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w matrycach osadów dennych” – spełnia wymagania art. 11 Ustawy z dnia 12 września 1990 roku „O tytule naukowym i stopniach naukowych” w związku z art. 51 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”. Wobec tego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony oraz wyróżnieniu recenzowanej dysertacji.



Koszalin, styczeń 2019 roku