

Poznań, 21.05.2026

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kirilla Fedorova zatytułowanej:

„Degradation of organic water pollutants using hybrid cavitation-based advanced chemical processes” / “Degradacja organicznych zanieczyszczeń wody z zastosowaniem hybrydowych zaawansowanych procesów chemicznych wykorzystujących zjawisko kawitacji”

opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej na podstawie pisma L. Dz. 58 WCh/Dz/2025 z dnia 12.03.2026.

Tematyka rozprawy doktorskiej

Postępujący rozwój cywilizacyjny i związana z nim industrializacja oraz wzrost produkcji przyczyniają się do rosnącej presji środowiskowej związanej z działalnością człowieka. Szczególnie zagrożone są ekosystemy wodne, w których coraz częściej wykrywa się obecność toksycznych i problematycznych związków chemicznych, do których należą tak zwane zanieczyszczenia refrakcyjne – substancje te są zwykle trudno usuwalne lub usuwalne tylko w minimalnym stopniu ze ścieków komunalnych i przemysłowych z wykorzystaniem powszechnie stosowanych metod biologicznych. Wobec wzrastającej świadomości związanej z zagrożeniami wynikającymi z nieefektywnego usuwania tych chemikaliów ze ścieków, środowiska naukowe wciąż poszukują nowych metod umożliwiających osiągnięcie tego celu. Badania podejmowane w rozprawie doktorskiej wpisują się ten ogólnoswiatowy trend badawczy. Obejmują one nie tylko poszukiwania nowych metod usuwania trwałych związków organicznych z wody, ale także poznanie czynników wpływających na ich efektywność oraz zidentyfikowanie możliwych problemów i ograniczeń w stosowaniu tych metod. W mojej ocenie tematyka podjętych badań jest niezwykle ważna z punktu widzenia badań podstawowych i uzasadniona w świetle nasilającej się degradacji zasobów wodnych.

Informacje ogólne

Rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem dr. hab. inż. Grzegorza Boczkaja, prof. PG. Praca została napisana w języku angielskim i opracowana w formie monografii rozpoczynającej się od strony tytułowej, oświadczeń autora, streszczeń w języku polskim i angielskim, podziękowań, spisu treści, spisu rysunków, spisu tabel oraz listy użytych skrótów. Zasadnicza część pracy obejmuje

wstęp literaturowy (48 stron), opis celów badań, opis zastosowanych metod badawczych i warunków eksperymentów (10 stron), opis uzyskanych wyników połączony z dyskusją (54 strony) i jest zwieńczona rozdziałem opisującym wnioski oraz możliwości dalszego rozwoju i potencjału procesów hybrydowych (4 strony). Na końcu pracy doktorskiej przedstawiony został spis osiągnięć naukowych Doktoranta oraz spis pozycji literaturowych, do których Autor odwoływał się w swoich opisach. Całość pracy została opracowana w sposób staranny, przejrzysty i logiczny. W opisach pojawiają się nieliczne błędy takie jak błędy interpunkcyjne, braki w oznaczeniach rysunków (np. Rys. 11, str. 70), nieścisłości w podpisach na rysunkach (Rys. 22, str. 86) lub braki w informacjach o warunkach eksperymentów (np. brak informacji o czasie reakcji w Rys. 8, str. 65), ale nie stwarzają one istotnych przeszkód w zrozumieniu treści i nie umniejszają wartości merytorycznej całej pracy. Streszczenia są rzeczowe i dobrze odzwierciedlają zawartość rozprawy doktorskiej oraz przedmiot badań. Słowa kluczowe zostały dobrane właściwie.

Charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej

Pierwsza zasadnicza część rozprawy doktorskiej, nazwana przeglądem literatury, krótko uzasadnia potrzebę oczyszczania ścieków i szeroko opisuje etapy tego procesu wraz z krótkim przedstawieniem istoty stosowanych metod, poczynając od metod fizycznych, biologicznych, aż po metody chemiczne. Szczególna uwaga poświęcona jest zaawansowanym procesom chemicznym, które są przedmiotem badań podejmowanych w rozprawie doktorskiej, tj. ozonowaniu, metodom utleniania z użyciem rodników siarczanowych, a także metodom chemicznym z wykorzystaniem siarczynów i światła UV. Istotnym elementem tej części pracy jest wyjaśnienie i opisanie czynników wpływających na efektywność omawianych metod, np. ilość użytego utleniacza, pH matrycy wodnej, czy też obecność innych związków chemicznych, takich jak materia organiczna czy wybrane związki nieorganiczne (głównie aniony powszechnie występujące w ściekach i wodach). Ostatnia część skupia się na opisie zjawiska kawitacji oraz jego wykorzystaniu w praktyce, w tym m.in. w procesie oczyszczania wody, ze szczególnym uwzględnieniem procesów hybrydowych, w których zjawisko kawitacji pozwoliło na znaczące zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń w obecności różnych utleniaczy, takich jak H_2O_2 , O_3 , czy PMS. Opis jest obszerny, obejmuje 235 pozycji literaturowych, jest merytorycznie poprawny i rzeczowy. Pojawiają się drobne nieścisłości, ale nie mają one istotnego wpływu na wartość merytoryczną pracy i zrozumienie omawianego tekstu. Przykładem tego może być niespójność w zakresie klasyfikacji metod adsorpcyjnych, które w jednej części opisu zostają zakwalifikowane jako metoda fizyczna, a w innej jako metoda chemiczna. W tym kontekście pojawiła się również drobna niespójność w zakresie otrzymywania materiałów węglowych, gdzie Doktorant wyjaśnia, że otrzymuje się je na drodze „kalcynacji” w 900 °C. Działanie wysokiej temperatury jest jak najbardziej zasadne, ale zwykle proces ten prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego w celu uniknięcia spalania („utlenienia”) materiału węglowego. Kalcynacja zwykle oznacza wygrzewanie w wysokiej temperaturze w atmosferze utleniającej (np. powietrza), która prowadziłaby do utleniania materiałów węglowych. Niemniej, ta drobna nieścisłość w zakresie wykraczającym poza

obszar głównych zainteresowań Doktoranta w żaden sposób nie umniejsza wartości merytorycznej przygotowanego opracowania. Chciałbym zaznaczyć, że tak obszerny opis przeglądu literatury potwierdza szeroką wiedzę Autora w zakresie technik i metod stosowanych w procesie oczyszczenia ścieków. Mam jednak pewne zastrzeżenia co do koncepcji tego opisu, szczególnie w kontekście przedmiotu badań podjętych w rozprawie doktorskiej. W mojej ocenie opis ten z jednej strony zbyt wiele uwagi poświęca procesom, które nie są przedmiotem badań podejmowanych w rozprawie doktorskiej, np. metodom fizycznym czy biologicznym, a z drugiej strony pozostawia pewien niedosyt związany z uzasadnieniem wyboru modelowych zanieczyszczeń badanych w pracy, opisu dotychczasowych osiągnięć/problemów w zakresie ich usuwania, a także szerszej dyskusji opartej na pogłębionej analizie i opisie dotychczasowych osiągnięć w zakresie stosowania metod hybrydowych, w których wykorzystuje się zjawisko kawitacji. W mojej ocenie obecna treść przeglądu literatury nie ułatwia czytelnikowi identyfikacji głównych elementów nowości w podejmowanych badaniach względem obecnie istniejących doniesień literaturowych. Chciałbym jednak podkreślić, że mimo wspomnianego powyżej niedosytu Autor w ciekawy sposób wprowadza w tematy związane z zagadnieniem kawitacji i zastosowaniem tego zjawiska w różnych obszarach, w tym do oczyszczania wody. Jest to pośrednim dowodem bardzo dobrego zrozumienia tego zjawiska przez Autora oraz dużej świadomości związanej z możliwościami jego wykorzystania w procesach usuwania zanieczyszczeń z matryc wodnych.

Cele zostały opisane w sposób klarowny i przejrzysty. Głównym wyzwaniem podejmowanym w pracy była ocena wpływu zjawiska kawitacji na efektywność degradacji wybranych związków organicznych w obecności różnych utleniaczy, takich jak PMS, PS, czy ozon. Istotnym elementem badań było również określenie wpływu zjawiska kawitacji na efektywność degradacji CLA w obecności siarczynów oraz światła UV, jako modelowego procesu stosowanego do degradacji zanieczyszczeń na skutek działania indywidualów chemicznych o właściwościach redukujących, a nie utleniających. Podejmowane badania miały na celu zrozumienie czynników wpływających na efektywność degradacji modelowych związków organicznych w procesach hybrydowych, identyfikację kluczowych rodników powstających w danych warunkach reakcji i odpowiadających za efektywną degradację zanieczyszczeń oraz analizę dróg degradacji stosowanych modelowych związków chemicznych. Drogą do uzyskania odpowiedzi na zdefiniowane problemy było stosowanie licznych metod badawczych, które wymagały nie tylko wiedzy i doświadczenia w projektowaniu i prowadzeniu eksperymentów z zakresu oczyszczania wody, ale również wiedzy z zakresu chemii analitycznej i znajomości metod przygotowywania próbek do badań. Prowadzone badania miały zatem charakter interdyscyplinarny i są potwierdzeniem szerokiego wachlarza umiejętności Doktoranta, a także jego bardzo dobrego przygotowania do dalszej pracy badawczej.

Rozdział poświęcony warunkom eksperymentów jest rzeczowy i zawiera wszystkie kluczowe informacje pozwalające ocenić poprawność zastosowanych metod badawczych oraz zasadność wyboru warunków i metody prowadzenia testów efektywności usuwania zanieczyszczeń. Niemniej, biorąc

pod uwagę, że rozprawa doktorska została opracowana w formie monografii, należy stwierdzić drobne braki w zakresie opisów umożliwiających pełne zrozumienie wszystkich szczegółów związanych z prowadzonymi badaniami. Przykładem takich szczegółów jest podanie czystości stosowanych odczynników tylko dla niektórych chemikaliów. Opis procedury nie dostarcza również informacji na temat odczynników stosowanych do ustalania wartości pH wody przed eksperymentami. Chciałbym jednak podkreślić, że wspomniane braki dotyczą jedynie drobnych szczegółów i nie sprawiają, że opracowane opisy należy uznać za niekompletne czy też niewystarczające.

Opis wyników jest klarowny i podzielony na podrozdziały, które zostały uporządkowane tematycznie i według informacji Autora są oparte na wynikach badań uzyskanych podczas realizacji projektu doktorskiego, zawartych w opublikowanych wcześniej pracach naukowych, w których zgodnie z opisem w rozprawie doktorskiej Doktorant jest pierwszym i wiodącym autorem. Taka organizacja części dotyczącej opisu wyników jest przejrzysta i ułatwia zrozumienie przedstawianych treści, ale w pierwszym odczuciu zdalnie przypomina koncepcję opisu często stosowaną w przypadku komentarza do cyklu publikacji naukowych, będących podstawą ubiegania się o stopień doktora naukowego. Każdy z opisywanych bloków tematycznych dotyczy zrozumienia wpływu zjawiska kawitacji na efektywność degradacji zanieczyszczeń w obecności wybranych utleniaczy (prekursorów, których rozkład umożliwił wytworzenie indywidualnych chemicznych kluczowych do degradacji zanieczyszczeń), tj. PMS/PS, O₃, O₃/SPC. Układ opisów jest dość zbliżony w poszczególnych podrozdziałach i obejmuje omówienie efektywności degradacji zanieczyszczeń w obecności wybranych utleniaczy i/lub w procesach hybrydowych, opis wyników eksperymentów z użyciem wygaszaczy w celu identyfikacji indywidualnych chemicznych odpowiedzialnych za efektywną degradację zanieczyszczeń w danych warunkach, opis wyników testów katalitycznych przeprowadzanych w obecności różnych anionów bądź materii organicznej oraz opis przedstawiający wyniki analizy dróg degradacji modelowych zanieczyszczeń. Prezentowane wnioski są poparte danymi eksperymentalnymi a obserwowane efekty zwiększenia bądź zmniejszenia efektywności usuwania zanieczyszczeń w danych warunkach są dokładnie wyjaśniane i poparte wystarczającą ilością eksperymentów odniesienia. W zakresie analizy uzyskanych wyników oraz stwierdzenia występowania synergizmu, moją wątpliwość budzi jedynie interpretacja wyników przedstawionych na rysunku 15 (str. 76), które związane były z wykorzystaniem procesów US/PMS oraz US/PS w obecności asfaltenów (ASPH). W tym przypadku efekt synergiczny jest bez wątpienia widoczny podczas degradacji benzenu i toluenu, bowiem tam efektywność usunięcia tych zanieczyszczeń w procesie hybrydowym jest znacząco większa niż w eksperymentach odniesienia. Jednakże w przypadku etylobenzenu oraz o-ksylenu bardzo dużą efektywność usunięcia zanieczyszczenia obserwowano również w procesach, w których ASPH stosowano w obecności samego PMS/PS (ASPH/PS oraz ASPH/PMS) lub podczas działania ultradźwięków (ASPH/US). To rodzi pytanie czy w tym przypadku obserwowany efekt był również efektem synergicznym czy po prostu efektem addytywnym? Odpowiedź na to pytanie jest niemożliwa na podstawie przedstawionych danych ze względu na dość wysokie stopnie przereagowania

etylobenzenu i o-ksylenu po długim czasie reakcji przedstawionym na rysunku. Chciałbym zaznaczyć, że moją intencją nie jest negowanie występowania zjawiska synergizmu tylko wskazanie, że dane eksperymentalne nie są tutaj w mojej ocenie wystarczające, aby ten synergizm niewątpliwie potwierdzić. Być może ukazanie wyników badań po krótszych czasach reakcji, bądź przy niższych stopniach przereagowania zanieczyszczeń dostarczyłoby bardziej jednoznacznych dowodów. Niemniej, jest to jedyna kwestia interpretacyjna, do której mam drobne zastrzeżenia. W mojej całościowej ocenie wyniki uzyskane przez Doktoranta i zawarte w rozprawie doktorskiej umożliwiły dokładne wyjaśnienie i zrozumienie wpływu zjawiska kawitacji na efektywność degradacji zanieczyszczeń w różnych warunkach reakcyjnych przy użyciu różnych sposobów wywoływania zjawiska kawitacji w obecności różnych utleniaczy. Wykazały, że stosowane metody degradacji modelowych zanieczyszczeń pozwoliły uzyskać niemal całkowitą ich mineralizację przy wystarczająco długim czasie reakcji, zależnym od stosowanego układu badawczego oraz warunków prowadzenia procesu. Wyniki prowadzonych badań wykazały zatem, że opracowane procesy hybrydowe są niezwykle obiecującą metodą usuwania badanych modelowych zanieczyszczeń z wody. Ponadto wyniki te pozwoliły dokładnie zrozumieć wpływ stężenia utleniacza i obecności innych jonów bądź materii organicznej na efektywność usunięcia zanieczyszczeń, a także wskazać możliwe drogi degradacji modelowych związków chemicznych. W świetle tych informacji należy uznać, że wszystkie cele badań zostały z powodzeniem zrealizowane i doprowadziły do uzyskania danych badawczych mających istotny wpływ na rozwój fundamentalnej wiedzy w zakresie stosowania hybrydowych zaawansowanych procesów chemicznych wykorzystujących zjawisko kawitacji w usuwaniu wybranych modelowych zanieczyszczeń z matrycy wodnych. Za szczególnie interesujący uważam rozdział, w którym Doktorant porównuje różne metody usuwania zanieczyszczeń pod kątem kosztów prowadzenia procesu. Bardzo ciekawą i nowatorską koncepcją zwiększenia efektywności degradacji BTEX było również zastosowanie ASPH oraz wyjaśnienie roli tych materiałów w procesach hybrydowych na podstawie odpowiednio dobranych eksperymentów porównawczych. Świadczy to o dużej dojrzałości naukowej Doktoranta, który był w stanie zaplanować i przeprowadzić eksperymenty, a następnie przeanalizować uzyskane wyniki. Pewien niedosyt budzi brak badań z wykorzystaniem względnie niewielkiego stężenia zanieczyszczeń i brak badań z użyciem ścieków jako bardzo złożonej matrycy wodnej. Jednakże biorąc pod uwagę potencjalne problemy analityczne i możliwe trudności w interpretacji uzyskanych wyników, badania wykonane w pracy są w pełni zasadne, a brak wspomnianych eksperymentów nie należy traktować jako wadę. Pewien niedosyt związany jest też z analizą i opisem możliwych dróg degradacji zanieczyszczeń. Autor proponuje ścieżki degradacji modelowych związków, ale nie pokazuje żadnych danych eksperymentalnych, które pozwoliłyby zweryfikować zasadność analiz, bądź też potwierdziłyby obecność zidentyfikowanych produktów przejściowych. W znacznej mierze rozważania te mają charakter spekulacyjny i opierają się na prawdopodobnej drodze przemian ustalonej na podstawie literatury, która nie jest podana w celu poparcia tych rozważań. Jest to podejście stosowane w badaniach interdyscyplinarnych, w których głównym problemem badawczym nie jest szczegółowa analiza dróg degradacji zanieczyszczeń tylko identyfikacja możliwych produktów pośrednich i ocena

ich toksyczności. Moim zdaniem takie podejście do opisu wyników i analiza tych danych w oparciu o informacje tylko o nielicznych zidentyfikowanych produktach powinny być bardziej zachowawcze. Podpisy pod rysunkami związanymi z tymi wynikami wskazują, że to tylko możliwe (proponowane) drogi degradacji, ale opis w tekście rozprawy doktorskiej jest znacznie bardziej stanowczy i w moim odczuciu, nieuzasadniony w świetle przedstawionych i opisywanych danych badawczych.

Część zasadnicza pracy jest zwieńczona rozdziałem przedstawiającym wnioski i perspektywy na przyszłość. W mojej ocenie koncepcja opisu wniosków jest dość nietypowa i bardziej przypomina podsumowanie niż realne wnioski. Moim zdaniem brakuje jednoznacznego opisu najważniejszych osiągnięć i najważniejszych wniosków z przeprowadzonych badań, które nie będą podsumowaniem poszczególnych części pracy, lecz całościowym spojrzeniem na podejmowany problem badawczy i rezultaty prowadzonych badań. Chciałbym podkreślić, że moja krytyczna uwaga dotyczy przede wszystkim stylu prezentowania wniosków i braku wyraźnego uwypuklenia najważniejszych osiągnięć przez Autora rozprawy doktorskiej niż realnego braku istotnych osiągnięć.

Ocena osiągnięć Doktoranta

Oceniając całokształt rozprawy doktorskiej chciałbym podkreślić, że przejrzystość opisów ukazujących drogę wyboru i optymalizacji warunków reakcji, a także zaplanowanie wszystkich eksperymentów odniesienia niezbędnych do zweryfikowania i potwierdzenia obserwowanych efektów synergizmu świadczą o dużej dojrzałości naukowej Doktoranta oraz jego gotowości do realizacji badań na wysokim poziomie naukowym, obejmujących zarówno planowanie i wykonanie eksperymentów, jak i analizę uzyskanych wyników. Pośrednim dowodem tego jest fakt, że uzyskane wyniki badań zostały zawarte w publikacjach w renomowanych czasopismach takich jak *Chemical Engineering Journal* czy *Journal of Environmental Management*, w których wymagany jest nie tylko znaczący element nowości, ale również wysoki poziom naukowy. Dorobek Doktoranta obejmuje 6 publikacji, w których jest On pierwszym autorem, 5 publikacji, w których był On jednym ze współautorów oraz trzy rozdziały w książkach związane z wykorzystaniem zjawiska kawitacji w procesach oczyszczania wody. Doktorant uczestniczył także w dwóch konferencjach naukowych. W mojej ocenie dorobek ten jest znaczący i wyróżniający na tak wczesnym etapie kariery naukowej.

Pytania do Doktoranta

Pomimo dużej wartości poznawczej prowadzonych badań, przedstawione wyniki rodzą pewne pytania, które w mojej ocenie nie zostały do końca wyjaśnione/doprecyzowane.

1. Badania z wykorzystaniem wygaszaczy są powszechnie uznaną metodą oceny wpływu różnych reaktywnych form tlenu (ROS) na degradację zanieczyszczeń. Nie brakuje jednak doniesień wskazujących wątpliwości, które związane są z wykorzystaniem tych metod. Czy Doktorant rozważał poparcie wniosków sformułowanych na podstawie badań z użyciem wygaszaczy poprzez inne techniki eksperymentalne takie jak EPR? Czy możliwe jest zastosowanie badań

EPR wraz z cząsteczkami sondami takimi jak DMPO czy TEMP do identyfikacji ROS powstających w warunkach reakcji stosowanych podczas realizacji badań do rozprawy doktorskiej?

2. Doktorant obserwował znaczący spadek efektywności procesów hybrydowych z użyciem ASPH w kolejnych cyklach reakcji jednak podczas wyjaśniania spadku aktywności niewiele uwagi poświęcono charakterystyce ciała stałego. Czy Doktorant zaobserwował ubytek masy ASPH oddzielonego od mieszaniny poreakcyjnej? Czy analizowano jakkolwiek stabilność tych próbek z wykorzystaniem technik do charakterystyki ciała stałego? Czy analizowano potencjalną degradację ASPH i uwalnianie produktów tej degradacji do wody z użyciem technik bardziej czułych niż UV-vis? Proszę o komentarz w tej sprawie.
3. Ceny PS i oksonu wykorzystane do oszacowania kosztu procesu wydają się bardzo niskie (str. 92). Na jakiej podstawie oszacowano te ceny? Jakich dostawców i czystość odczynników uwzględniono?
4. W przypadku metod hybrydowych z użyciem PS i PMS, proszę o komentarz związany z problemami/zagrożeniami wynikającymi z obecności siarczanów w oczyszczonej wodzie.
5. Doktorant zaobserwował, że obecność kwasu humusowego (HA) znacząco zmniejsza efektywność degradacji CLA w obecności HC/SO₃²⁻/UV, a zmniejszona efektywność była tłumaczona głównie poprzez absorpcje światła UV przez HA i zmniejszoną penetrację światła oraz mniejszą efektywność generowania reaktywnych indywiduów. Czy Doktorant rozważał możliwość reakcji pomiędzy HA a powstającymi reaktywnymi indywiduami, która prowadziła do tego, że część tych form reagowała z HA zamiast CLA, przez co obserwowany był tak znaczący spadek aktywności?
6. W jaki sposób monitorowano stężenie rozpuszczonego tlenu w przypadku procedury 5, aby upewnić się, że cały tlen został efektywnie usunięty podczas przepłukiwania matrycy wodnej za pomocą argonu?
7. Czy w procesach hybrydowych z użyciem ASPH rozważano zastosowanie innych materiałów? Czy obserwowana podwójna rola ASPH w procesie hybrydowym wynika z unikalnych właściwości tych materiałów czy też może być obserwowana dla innych ciał stałych wykazujących zdolność do adsorpcji stosowanych modelowych zanieczyszczeń?

Chciałbym podkreślić, że postawione pytania wynikają głównie z ciekawości naukowej recenzenta i nie umniejszają wartości naukowej wyników i wniosków zawartych w rozprawie doktorskiej.

Wniosek końcowy

Podsumowując, na podstawie całościowej oceny pracy doktorskiej przygotowanej przez p. mgr. inż. Kirilla Fedorova stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny Nauki Chemiczne, a w szczególności fundamentalną wiedzę dotyczącą potencjału zastosowania, a także zalet i ograniczeń hybrydowych zaawansowanych procesów chemicznych

wykorzystujących zjawisko kawitacji, w których możliwe jest uzyskanie znaczącego wzrostu efektywności degradacji zanieczyszczeń występujących w matrycach wodnych. Bez wątpienia stwierdzam również, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku,