

Recenzja rozprawy doktorskiej

**Parametry fizyczne procesu rozprzestrzeniania  
substancji olejowych w morzu- efekt obecności  
naturalnych surfaktantów**

**mgr. Katarzyny Boniewicz-Szmyt**

wykonanej w Zespole Fizykochemii Powierzchni i Koloidów  
Zakładu Akustyki i Fizyki Ciała Stałego  
Instytutu Fizyki Doświadczalnej  
Na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki  
Uniwersytetu Gdańskiego

**pod kierunkiem prof. dr. hab. Stanisława J. Pogorzelski**

Praca poświęcona jest wielostronnym badaniom doświadczalnym i modelowym rozpościerania ciekłych węglowodorów na powierzchni wody morskiej. Poznanie fizykochemii i dynamiki rozprzestrzeniania się takich substancji jest warunkiem podstawowym dla skuteczności likwidacji zanieczyszczenia ale jest również istotne dla oceny zmian ekologicznych akwenu.

Praca składa się ze wstępu, części teoretycznej, części doświadczalnej, wniosków i spisu literatury.

We wstępie w sposób dość przejrzysty opisano genezę cel i zakres pracy podsumowując zakres prac, etapy i metodykę badań sugestywnym diagramem.

**Część teoretyczna** złożona jest z 9 rozdziałów omawiających kolejno :

1. zachowanie substancji olejowych na powierzchni morza
2. parametry statyczne procesu zwilżania (zwilżalność wzajemna olej-woda)
3. modele kinetyki rozpościerania zanieczyszczenia olejowego
4. własności powierzchniowe granic międzyfazowych A/O, O/W i A/W
5. termodynamiczne parametry powierzchni międzyfazowych
6. propagację fali sprężystej Marangoniego
7. korekcję klasycznego modelu kinetyki rozpościerania z uwzględnieniem lepkości sprężystych własności powierzchniowych fazy wodnej
8. strukturę mikrowarstwy powierzchniowej morza i własności termo elastyczne
9. gradienty napięć międzyfazowych jako niedocenione czynniki wpływające na strukturę SSM

Opisane na prawie 100 stronach tej części pracy zjawiska pokazują złożoność problemu z jakim musiała zmierzyć się Autorka pracy przy planowaniu badań, wykonywaniu rozlicznych doświadczeń i następnie interpretacji wyników. Umożliwiają zrozumienie zakresu i metodyki prac

Następna część to

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Składająca się z rozdziałów sukcesywnie wprowadzających w sposoby zdobywania badanych próbek i metody doświadczalne zastosowane w pracy. Tytuły charakteryzują metodykę prac i układy pomiarowe, a więc:

##### ***Materiał badawczy i lokalizacja miejsc pomiarowych***

##### ***Metody poboru warstw powierzchniowych***

Opisano **dwanaście** użytych metod stosownych do wyznaczanych wielkości:

- \* pobieranie próbek filmu powierzchniowego mikrowarstwy (SSM)
- \* układ pobierania próbek wody podpowierzchniowej (SSL)
- układy pomiarowe i metodyka badań
- \* metoda płytkowa Wilhelmięgo pomiaru napięcia powierzchniowego
- \* metoda stalagmometryczna pomiaru napięcia powierzchniowego i międzyfazowego
- \* metoda pęcherzykowa pomiaru napięcia powierzchniowego
- \* metoda piknometryczna (pomiar gęstości)
- \* metody wiskozymetryczne (pomiar lepkości)
- \* pomiar własności lepko sprężystych warstw naturalnych surfaktantów występujących w morzu
- \* metodyka badań własności powierzchniowych
- \* pomiar statycznych parametrów zwilżania substancji olejowych w kontakcie z wodą
- \* pomiar kinetyki rozpościerania soczewki olejowej
- \* pomiar prędkości propagacji fali gradientu napięcia powierzchniowego (fali Marangoniego)
- \* pomiar kąta kontaktu kropli oleju na ciele stałym w wodzie
- \* układ do zobrazowania cyrkulacji B-M, rozkładu temperatury oraz pomiaru własności lotnych węglowodorów

Następujący rozdział stanowi opis otrzymanych wyników i ich interpretację:

##### ***Rezultaty i ich dyskusja.***

##### ***Własności zwilżające soczewek olejowych***

Wyznaczono parametry zwilżalności wielu badanych substancji olejowych na wodzie morskiej uzyskane z parametrów geometrycznych soczewek olejowych i porównano z danymi uzyskanymi metodą stalagmometryczną. Zaobserwowano nawet kilkudziesięcioprocentowe rozbieżności wyników obu metod. Różnice zinterpretowane zostały jako wynikające z czasowej ewolucji badanych substancji (ich parametrów).

Własności zwilżania badanych węglowodorów i wymiary utworzonych warstw przedstawiono w funkcji napięcia powierzchniowego  $\gamma_{AW}$  wody.

Napięcie powierzchniowe powietrze/woda modyfikowano w tym badaniu przez zmianę stężenia środka aktywnego powierzchniowo (fotonalu). Na rys 62 napięcie powierzchniowe wody w funkcji stężeni fotonalu przybliżono dwoma liniami prostymi, co wydaje się być dość grubym przybliżeniem, znacznie wykraczającym poza wartości niepewności doświadczalnych. Dane doświadczalne sugerują inny przebieg zależności – co najmniej trójfazowy. Wyznaczone z dwu prostych natężenie nasycenia C ma więc wartość co najwyżej przybliżoną.

Napięcie powierzchniowe wody morskiej (rys.63) też wykazuje zależność nieliniową od stężenia substancji powierzchniowo czynnej. Może punkt przegięcia mógłby być wyznaczony dokładniej używając modelu nieco bardziej zaawansowanego niż dwie proste? Np. można by widoczne przejścia strukturalne opisać stosowną krzywą sigmoidalną.

W następnych rozdziałach opisano zgodnie z tytułem

### ***Kinetykę procesu rozpościerania soczewki olejowej***

Opisane zostały badania

\*prędkości propagacji fali gradientu napięcia powierzchniowego (fali Marangoniego)

Zastosowane zmodyfikowane metody symulacji danych doświadczalnych doskonale zgodziły się z danymi pomiarowymi;

\* modułu sprężystości olejowych powierzchni kompozytowych

Uzyskano zgodność zastosowanego formalizmu (po wprowadzeniu modyfikacji -zmienności czasowej) własności elastycznych.

Wydaje się to znaczącym osiągnięciem, biorąc pod uwagę wielką złożoność zjawisk i stosowanych substancji.

Otrzymane zgodności na pewno ułatwią modelowanie rozchodzenia się gradientu napięcia powierzchniowego poprawiając zasadniczo jakość modeli i przewidywań modelowych.

W rozdziale

### ***Własności lepko sprężyste naturalnych warstw surfaktantów, na powierzchniach międzyfazowych AW, AO I OW.***

Opisane zostały badania izoterm powierzchniowych oraz badania sprężystości powierzchniowej

metodą stres-relaksacja przeprowadzone na próbkach wody z Morza Bałtyckiego w kontakcie z olejami pozwoliły na zmierzenie parametrów lepko sprężystych powierzchni międzyfazowych A/O i O/W, które zebrano w tabeli dla 5-ciu substancji. Zbadano również wpływ czasu (starzenia się) na badane parametry.

### ***Termo elastyczne własności powierzchni wody morskiej***

Opisane zostały badania nad reologią i adsorpcją naturalnych morskich filmów powierzchniowych w płytkich wodach przybrzeżnych Morza Bałtyckiego (Zatoka Gdańska), wzdłuż wybrzeża Południowego Bałtyku od Brzeźna do Gdyni

Zmierzono m.in. sezonowa zmienność napięcia powierzchniowego i entropii powierzchni wody przedstawioną na stosownych wykresach.

O ile napięcie powierzchniowe wydaje się głównie fluktuować to entropia wykazała zasadniczą zmienność wraz z porami roku dokumentując wpływ substancji pochodzenia organicznego. Ciekawym by było nałożenie na obserwowane wielkości zmian temperatury powietrza i ew. wody.

### ***Termodynamika powierzchni międzyfazowych a/o i o/w układu ropa naftowa-woda morska***

Zmierzone parametry termodynamiczne podsumowane zostały w tabeli 15. Zawiera ona 36 wartości parametrów dla 3 rodzajów ropy. Rozdział choć relatywnie zwięzły jest podsumowaniem i zestawieniem parametrów wynikających z wielkiego wkładu pracy, wiedzy i staranności pomiaru. Świadczą o tym ostatnim niewielkie niedokładności wyznaczenia poszczególnych wielkości.

### ***Kinetyka rozprzestrzeniania substancji olejowych na naturalnej wodzie morskiej z uwzględnieniem konwekcyjno-cyrkulacyjnego ruchu płynu***

W rozdziale tym znalazł się pomiar szybkości rozprzestrzeniania się ropy, wyraźnie pokazujący zmianę charakteru procesu spowodowane parowaniem.

### ***Cyrkulacja B-M (Bénarda-Marangoni) a własności termo-fizyczne węglowodorów***

W tym rozdziale opisano wpływ ruchu konwekcyjnego węglowodorów. Zaobserwowano granice powstających struktur konwekcyjnych. Pozwoliło to na zmierzenie progowej wartości różnicy temperatur inicjującej cyrkulację.

Niezrozumiały dla mnie jest pomiar szybkości parowania acetonu, porównywany z szybkością parowania alkoholu etylenowego i wody morskiej ( w g/min?). Czy szybkości te normowane są do powierzchni parowania? Wtedy g na minutę są niestosownym mianem jednostek. (w cytowanej pracy Fingas 2013 E is the evaporation rate in mass per unit area) Wydaje się również, że badane zjawiska można opisać lepiej niż przez postulowaną krzywą drugiego stopnia nazwaną krzywą parowania. Czy „krzywa parowania” jest dostatecznym przybliżeniem?

### ***Naprężenia na powierzchniach granicznych jako niedoceniane czynniki wpływające na kinetykę rozplywu***

Rozdział ten stanowi niejaki „memento” – takie zjawisko potrzebne jest do całościowego zrozumienia i modelowania rozplywania się warstwy. Tak trochę w tym miejscu pracy rozdział ten byłby stosowny gdyby była to monografia a nie praca doktorska. No ale może powstanie i monografia.

W rozdziale

### ***Zmienność reologicznych parametrów strukturalnych filmów mikrowarstwy powierzchniowej (SSM) i warstwy podpowierzchniowej (SSL) w wodach Zatoki Gdańskiej***

Opisane zostały wyniki pomiarowe dla warstw powierzchniowych zebranych w różnych miejsc Zatoki. Podsumowanie zawarte jest w tabeli 17. Interesująca jest znaczna różnica SSM i SSL zmierzona dla Orłowa. Ważnym jest stwierdzenie, że filmy SSM na powierzchni głębokowodnych akwenów są mieszaniną naturalnych surfaktantów o większych masach cząsteczkowych zbliżone swoimi własnościami do warstw wód podpowierzchniowych SSL.

Praca zakończona jest 16-ma wnioskami podsumowującymi przeprowadzone badania i analizy.

### ***Podsumowanie:***

Praca zawiera kompendium wiedzy o warstwach substancji ropopochodnych i ich rozprzestrzenianiu się na powierzchni morza. Stanowi doskonale źródło wiedzy.

Poza wiedzą zaprezentowano bardzo bogaty zestaw metod diagnozowania warstw powierzchniowych, ich rozchodzenia się i własności termodynamicznych.

Zawarto olbrzymią liczbę zmierzonych parametrów i dyskusję ich wartości i zmienności.

Praca jest tak bogata, że jest to jej wadą. Stanowi opracowanie monograficzne będące w zasadzie podsumowanie wielu różnorodnych badań.

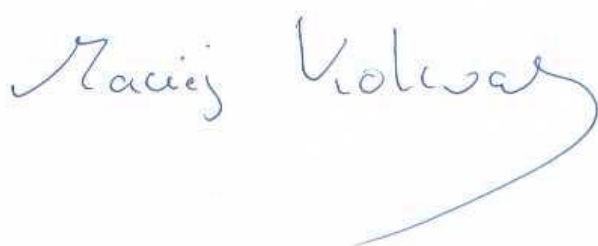
Już sam problem cyrkulacji B-M. był dostatecznym materiałem na pracę doktorską. Dałoby to możliwość głębszej analizy mniejszej ilości danych doświadczalnych i modeli teoretycznych. Na pewno ograniczyłyby to liczbę uwag.

Jednak bogactwo wyników powinno być rozważane jako wielka zaleta pracy.

Również imponujące jest zgromadzenie wiedzy o badanych zjawiskach i metodach pomiarowych, systematycznie przedstawiane w kolejnych podrozdziałach. Imponujący jest spis literatury - 16 stron po około 14 pozycji, czyli ponad 220 pozycji, w tym co najmniej 5 z ostatnich dwu lat.

Na podkreślenie zasługuje staranny język, w zasadzie bez tzw. żargonu laboratoryjnego. No może lepiej by było używać mniej słowa „efekt”, wymiary a nie parametry geometryczne itp.

**Uważam, że praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Maciej Kolesar