



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŁĄDOWEJ
I ŚRODOWISKA



dr hab. inż. Eliza Kulbat
Politechnika Gdańska
Wydział Inżynierii Łądowej i Środowiska
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Gdańsk, 11 września 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Gubernat
pt. Zastosowanie naturalnych materiałów mineralnych i ich modyfikacji w procesach
sorpcji i wytrącania związków fosforu ze ścieków

Podstawa opracowania

Podstawą do opracowania niniejszej recenzji jest pismo otrzymane od prof. dr hab. inż. Daniela Słysia, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. Promotorem przedstawionej rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Piotr Koszelnik, a promotorem pomocniczym dr inż. Joanna Czarnota.

Ocena zasadności podjęcia tematyki badawczej

Problem naukowy, którego rozwiązania podjęła się Doktorantka, dotyczy poszukiwania nowych metod usuwania fosforu ze ścieków i jest niezwykle istotny zarówno w aspekcie ochrony środowiska wodnego przed eutrofizacją, jak i ze względu na konieczność opracowania efektywnych metod odzysku tego pierwiastka. Problem dostarczania do wód powierzchniowych nadmiernych ilości substancji biogenych, w tym fosforu, w wyniku odprowadzania nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków czy też niekontrolowanych spływów z terenów rolniczych jest znany od dawna, ale nadal wymaga rozwiązania. Rozpoznanie możliwości zastosowania nowych i łatwo dostępnych materiałów sorpcyjnych jest zatem zagadnieniem znakomicie wpisującym się w ochronę i inżynierię środowiska. Ponadto produkcja rolna rośnie na całym świecie i Polska jako kraj typowo rolniczy nie jest wyjątkiem. To pociąga za sobą konsekwencje w postaci rosnącego zapotrzebowania na nawozy i wodę. Obecne i przyszłe trendy wskazują natomiast, że eksploatacja złóż fosforytów następuje szybciej niż naturalne uzupełnianie geologiczne, a zasoby fosforu mogą zostać wyczerpane w ciągu

najbliższego stulecia. Nieefektywne wykorzystanie fosforu oznacza, że zasób ten nie jest wykorzystywany w sposób zrównoważony. W tym kontekście opracowanie technologii, która umożliwi usuwanie fosforu ze ścieków a następnie jego odzysk jest niezwykle istotne. W związku z powyższym tematykę badawczą podjętą w pracy doktorskiej przez Panią mgr inż. Sylwii Gubernat uważam za aktualną i w pełni uzasadnioną, tak z poznawczego jak i potencjalnie aplikacyjnego punktu widzenia.

Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Dysertacja mgr inż. Sylwii Gubernat została przygotowana w formie cyklu pięciu jednotematycznych publikacji o sumie 550 punktów Ministerstwa Nauki i Edukacji i sumarycznej wartości Impact Factor wynoszącej 15,98. Prace opublikowano w okresie 2020 – 2023 i w każdej z nich Doktorantka jest pierwszą autorką. Jej udział procentowy wynosi w czterech pracach 60% i w jednej 50%. Wyszczególnione poniżej publikacje zostały omówione w obszernym, ponad dziewięćdziesięciostronicowym autoreferacie:

- I. **Gubernat S.**, Masłoń A., Czarnota J., Koszelnik P., Reactive Materials in the Removal of Phosphorus Compounds from Wastewater – A Review, *Materials* 2020, 13(15), 3377; <https://doi.org/10.3390/ma13153377>.
- II. **Gubernat S.**, Masłoń A., Czarnota J., Koszelnik P., Phosphorus removal from wastewater using marl and travertine and their thermal modification, *Desalination and Water Treatment*, 2022, 275, 35-46, <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28529>.
- III. **Gubernat S.**, Czarnota J., Masłoń A., Koszelnik P., Physicochemical properties of marl and travertine and their thermally modified forms in the perspective of phosphorus removal from wastewater, *Journal of Ecological Engineering*, 2023, 24(5), <https://doi.org/10.12911/22998993/16201>.
- IV. **Gubernat S.**, Masłoń A., Czarnota J., Koszelnik P., Chutkowski M., Tupaj M., Gumieniak J., Kramek A., Galek T., Removal of Phosphorus with the Use of Marl and Travertine and Their Thermally Modified Forms – Factors Affecting the Sorption Capacity of Materials and the Kinetics of the Sorption Process, 2023, 16(3), 1225, <https://doi.org/10.3390/ma16031225>.
- V. **Gubernat S.**, Czarnota J., Masłoń A., Koszelnik P., Pękala A., Skwarczyńska-Wojśa A., Efficiency of phosphorus removal and recovery from wastewater using marl and travertine and their thermally treated forms, 2023, 53, 103642, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103642>.

Autoreferat, poza wykazem publikacji naukowych stanowiących rozprawę doktorską, zawiera siedem ponumerowanych rozdziałów, wykaz cytowanej literatury oraz spisy rysunków, tabel i załączników. Pierwszy rozdział to przejrzyste i wyczerpujące wprowadzenie oraz uzasadnienie podjęcia tematu. Pozwoliło to Doktorantce w logiczny sposób przejść do wynikającego z tej

części celu oraz tej pracy. Głównym celem pracy była zatem ocena zdolności wiązania fosforu ze ścieków w procesach sorpcji i wytrącania przez wybrane materiały naturalne, tj. margiel i trawertyn oraz ich formy poddane obróbce termicznej. Cel ten został osiągnięty poprzez realizację pięciu celów szczegółowych, które obejmowały kolejno rozpoznanie:

- 1) efektywności wybranych materiałów w procesie sorpcji i wytrącania fosforu ze ścieków syntetycznych w warunkach statycznych,
- 2) wpływu poszczególnych czynników na skuteczność usuwania fosforu,
- 3) charakteru wiązania fosforu i maksymalnych pojemności sorpcyjnych badanych materiałów poprzez wyznaczenie izoterm adsorpcji i ocenę kinetyki procesu sorpcji,
- 4) efektywności wiązania fosforu oraz desorpcji przez badane materiały w doświadczeniach kolumnowych przeprowadzonych z zastosowaniem ścieków rzeczywistych,
- 5) możliwości wykorzystania badanych materiałów w procesie odzysku fosforu ze ścieków oraz w rolnictwie.

Ponadto Doktorantka sformułowała trzy zasadnicze tezy pracy:

1. Margiel i trawertyn oraz ich modyfikacje termiczne są efektywnymi sorbentami do usuwania fosforu ze ścieków.
2. Obróbka termiczna margla i trawertynu zwiększa ich maksymalną pojemność sorpcyjną względem fosforu, a także stabilizuje je w kierunku bardziej jednorodnych energetycznie lub strukturalnie sorbentów.
3. Właściwości fizykochemiczne badanych materiałów determinują proces sorpcji na ich powierzchni.

W mojej opinii tezy te zostały w pracy udowodnione, poprzez konsekwentną realizację poprawnie wyznaczonych zadań, składających się na zakres pracy. Kolejne rozdziały autoreferatu to syntetyczny przegląd aktualnego stanu wiedzy oraz opis badanych materiałów sorpcyjnych. Bardzo krótkie uzasadnienie wyboru zastosowanych materiałów budzi jednak pewien niedosyt. Jaki zatem argumenty zadecydowały o wyborze margla, trawertynu i materiału filtracyjnego Polonite[®]?

Ostatnie trzy rozdziały autoreferatu stanowią zasadniczą część badawczą pracy, w której przedstawiono metodykę badań, wyniki wraz z ich dyskusją oraz podsumowanie, wnioski i kierunki dalszych badań. W mojej ocenie sformułowane wnioski są poprawne i w pełni uzasadnione, a trafne określenie kierunków dalszych badań naukowych świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Doktorantki do pracy naukowej.

Uwagi ogólne i kwestie dyskusyjne

Osiągnięcie zamierzonych przez Doktorantkę celów wymagało przeprowadzenia obszernych badań. Zostały one poprzedzone wnikliwymi studiami literaturowymi, które przedstawiono w **Manuskrypcie I**. Stanowi on przegląd aktualnej literatury naukowej, w znakomitej większości anglojęzycznej. W pracy tej zebrano dane dotyczące materiałów wykazujących zdolność sorpcji fosforu ze ścieków i wód naturalnych. Omówiono materiały naturalne i ich modyfikacje,

materiały odpadowe, syntetyzowane i ich modyfikacje, a także materiały skomercjalizowane. Uważam, że publikacja ta była bardzo dobrym punktem wyjścia do rozpoczęcia badań i pozwala pozytywnie ocenić stan wiedzy doktorantki w zakresie podjętej tematyki badawczej. Należy podkreślić, że zakres zrealizowanych w omawianej rozprawie doktorskiej badań był niezwykle szeroki i szczegółowy i z tego względu wymagał starannego przemyślenia kolejnych etapów pracy, z czym Doktorantka doskonale sobie poradziła. Pierwszy z nich, poświęcony rozpoznaniu wybranych materiałów w aspekcie wiązania fosforu przy założonych wartościach stężenia początkowego tego pierwiastka został przedstawiony w **Manuskrypcie II**. Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że wybrane materiały jednoznacznie wykazują wysoką zdolność wiązania fosforu. Ustalono również optymalne parametry procesu w warunkach statycznych, m.in. temperatury modyfikacji wynoszące 1000⁰C dla margla i 700⁰C dla trawertynu. Równoległe wykonano badania właściwości fizykochemicznych analizowanych materiałów i ich modyfikacji termicznych, koncentrując się na ocenie wpływu tych modyfikacji na efektywność wiązania fosforu. Wyniki i wnioski opisano w **Manuskrypcie III**. Do najistotniejszych obserwacji poczynionych przez Doktorantkę na tym etapie badań uważam ustalenie, że na wiązanie fosforu i pojemność sorpcyjną badanych materiałów mają wpływ nie tylko ich poszczególne analizowane właściwości fizykochemiczne, ale również mechanizm wiązania fosforu i stabilność sorbentu, uwarunkowane całokształtem tych właściwości. Kolejne etapy badań polegały na określeniu wpływu wybranych czynników na pojemność sorpcyjną materiałów oraz wyznaczeniu izoterm i kinetyk procesu sorpcji. Wyniki tej części opisane zostały w **Manuskrypcie IV**. Badano wpływ dawki, temperatury, pH roztworu początkowego dla materiałów surowych i poddanych prażeniu, wykazując, że wszystkie te parametry mają istotne znaczenie dla efektywności procesu sorpcji fosforu. Z wykorzystaniem analiz SEM-EDS udowodniono, że na wszystkich materiałach po procesie sorpcji widoczny jest fosfor. Dla materiałów surowych i modyfikowanych wyznaczono modele izoterm i na podstawie najlepiej dopasowanych izoterm wyznaczono wartości maksymalnych pojemności sorpcyjnych badanych materiałów. Uzyskane w ten sposób wyniki wskazują, że materiały będące przedmiotem badań w omawianej dysertacji charakteryzują się bardzo wysoką zdolnością sorpcyjną fosforu w porównaniu do innych materiałów, zarówno naturalnych jak i modyfikowanych, zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi. Ostatni etap badań obejmował doświadczenia kolumnowe z zastosowaniem ścieków rzeczywistych. Celem tych badań była analiza procesu sorpcji fosforu w warunkach dynamicznych. Doktorantka pojęła się również oceny zdolności desorpcji tego pierwiastka w obecności roztworów desorbujących. Przeprowadzono analizy z zastosowaniem materiałów dobranych na podstawie wyników z wcześniejszych etapów pracy i zaprezentowano je w **Manuskrypcie V**. Badania wykazały wysoką efektywność sorpcji fosforu przez materiały modyfikowane termicznie, sięgającą 98% w przypadku margla prażonego w temperaturze 1000⁰C. Ustalono również, że efektywność procesu jest odwrotnie proporcjonalna do obciążenia hydraulicznego.

Podczas lektury omawianej rozprawy doktorskiej napotkałam kilka zagadnień, które mogą stanowić zaproszenie do dyskusji:

- Na str. 56 autoreferatu: znajduje się zdanie podsumowujące badania wpływu dawki materiałów sorpcyjnych na efektywność wiązania fosforu w warunkach statycznych: „Badania z wykorzystaniem wapienia, zeolitu, gliny akadama, dolomitu potwierdzają korelację pomiędzy wzrostem dawki materiału i zwiększeniem efektywności wiązania fosforu wraz z równocześnie obserwowanym zmniejszaniem zdolności adsorpcji na jednostkę masy sorbentu”. Czy Doktorantka mogłaby przybliżyć jak definiuje pojęcie ‘zdolności adsorpcji na jednostkę masy sorbentu’? Przyjęta metodyka badań (zastosowano 50ml roztworu KH_2PO_4 o stężeniu 20 mgP/dm^3 , więc przy dawce materiału wynoszącej 1 g można uzyskać maksymalnie sorpcję na poziomie 1 mgP/g) powoduje, że uzyskanie innych wyników jest niemożliwe. Jaki był cel przeprowadzenia tej analizy?
- Ostatni etap pracy doktorskiej poświęcony został doświadczeniom kolumnowym w warunkach dynamicznych z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych oczyszczonych mechanicznie. Charakterystyka ścieków została podana bardzo skrótowo, w metodyce podano, że zastosowano ścieki przefiltrowane. W jaki sposób przefiltrowano ścieki? Jakie inne parametry jakości ścieków warto byłoby, zdaniem Doktorantki, wziąć pod uwagę w aspekcie potencjalnego wykorzystania zaproponowanej metody do usuwania z nich fosforu? Dla jakich obiektów można byłoby rozważyć zastosowanie tej metody?
- W rozdziale 8.3 pt. Kierunki dalszych badań Doktorantka proponuje przeprowadzenie oceny rzeczywistej przydatności badanych materiałów pod kątem bezpośredniego ich zastosowania w rolnictwie, poprzez przeprowadzenie badań polowych w warunkach kontrolowanych. Uważam ten kierunek badań za bardzo dobrze określony, szczególnie w kontekście obserwowanego zapotrzebowania na fosfor i kurczących się zasobów tego pierwiastka. Jakie zagadnienia związane z takimi badaniami powinny zostać rozpoznane?

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podjęcie przez Doktorantkę tematyki obejmującej badania naturalnych materiałów sorpcyjnych nierozpoznanych dotychczas w aspekcie sorpcji fosforu jest w pełni uzasadnione. Założony cel pracy został osiągnięty, a tezy udowodnione. W oparciu o przeprowadzone badania Doktorantka sformułowała szereg wniosków, z których w moim odczuciu do najważniejszych należą:

- margiel i trawertyn oraz ich modyfikacje termiczne wykazują wysoką skuteczność zatrzymywania fosforu na swojej powierzchni;
- obróbka termiczna margla i trawertynu wpływa korzystnie na wydajność usuwania fosforu przez te materiały, które uzyskują w wyniku modyfikacji termicznej ponad 99% skuteczność jego redukcji;
- modyfikacja termiczna margla i trawertynu spowodowała odkrycie nowych miejsc aktywnych, zwiększenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz stabilizację

materiałów prażonych w kierunku bardziej jednorodnych sorbentów pod względem strukturalnym i energetycznym;

- margiel prażony w temperaturze 1000⁰C podczas badań statycznych wykazywał brak wpływu wartości pH roztworu początkowego i temperatury procesu na skuteczność wiązania fosforu; materiał ten ma wysoki potencjał aplikacyjny w technologii oczyszczania ścieków.

Przedstawiona dysertacja jest rozbudowaną pracą eksperymentalną, w której Doktorantka niezwykle sprawnie przeprowadziła wielonarzędziową analizę właściwości sorpcyjnych wybranych materiałów. Za **najważniejsze osiągnięcie naukowe rozprawy** uważam rozpoznanie mechanizmów zatrzymywania fosforu przez surowe oraz modyfikowane termicznie margiel i trawertyn oraz materiał Polonite[®] dokonane z wykorzystaniem opisu procesu desorpcji, analiz widm FT-IR oraz dopasowania modeli izoterm i modeli kinetycznych.

Praca jest napisana ładnym językiem, bardzo staranna pod względem edytorskim, znakomicie opracowana graficznie. Jedynym istotniejszym uchybieniem jest błąd w tabeli 6 na stronie 75 autoreferatu: zgubiony wiersz opisujący model izotermi Freundlicha. Nieliczne dostrzeżone niedociągnięcia w postaci literówek w żadnym stopniu nie wpływają na moją jednoznacznie pozytywną opinię.

Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza dojrzałość naukową Doktorantki. Autorka wykazała umiejętność zaplanowania i przeprowadzenia eksperymentów, poprawnego opracowywania wyników, właściwego wnioskowania oraz efektywnego publikowania w czasopiśmie naukowych. Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Sylwii Gubernat pt. Zastosowanie naturalnych materiałów mineralnych i ich modyfikacji w procesach sorpcji i wytrącania związków fosforu ze ścieków **spełnia wymagania określone w ustawie** z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669). W związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie mgr inż. Sylwii Gubernat do publicznej obrony. Jednocześnie, ze względu na wysoką wartość naukową i poznawczą pracy, szeroki zakres opisanych w dysertacji badań, a także estetykę i staranność edytorską, wnoszę do Rady Dyscypliny o **wyróżnienie recenzowanej rozprawy**.

Eliza Ulbset