

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Jan Chmielowski  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie  
Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu  
Katedra Inżynierii Gazowniczej  
adres: Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
telefon: 12 617 56 44, kom. 698-611-964  
e-mail: krzysztof.chmielowski@agh.edu.pl

Kraków, dnia 08.09.2023 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”

## 1. Podstawa opracowania

Zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza – Pana prof. dr. hab. inż. Daniela Słysia, z dnia 14.07.2023 r.

## 2. Omówienie rozprawy doktorskiej

W ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej Autorka podjęła się ciekawego i ważnego problemu badawczego związanego z zastosowaniem naturalnych materiałów mineralnych i ich modyfikacji w procesach sorpcji i wytrącania związków fosforu ze ścieków. Praca zawiera wykaz publikacji naukowych stanowiących rozprawę doktorską, wprowadzenie, uzasadnienie podjęcia tematu, cel, zakres pracy, tezy pracy, przegląd aktualnego stanu wiedzy, metodykę badań, przebieg badań, analizę właściwości fizykochemicznych badanych materiałów, metodykę obliczeń, analizę wybranych parametrów ścieków, wyniki wraz z dyskusją, podsumowanie, wnioski oraz kierunki dalszych badań.

W ramach rozprawy doktorskiej Doktorantka zrealizowała następujące zadania:

- badania rozpoznawcze margla i trawertynu, tj. ocena efektywności usuwania fosforu przy jego różnych stężeniach początkowych, dobór optymalnych temperatur modyfikacji materiałów oraz warunków prowadzenia procesu sorpcji fosforu (czas i prędkość wytrąsania, rozmiar frakcji),

- analizę wybranych materiałów w zakresie właściwości fizykochemicznych w aspekcie wiązania fosforu,
- określenie wpływu dawki materiałów, pH roztworu początkowego, temperatury prowadzenia procesu, struktury i morfologii powierzchni sorbentów na skuteczność wiązania fosforu w warunkach statycznych,
- analizę procesu sorpcji fosforu przez badane materiały w warunkach statycznych poprzez wyznaczenie izoterm adsorpcji,
- określenie charakterystyki kinetyki sorpcji fosforu przez wybrane sorbenty poprzez dopasowanie modeli kinetycznych,
- ocenę efektywności wiązania fosforu przez badane materiały w warunkach dynamicznych (w doświadczeniach kolumnowych); dobór optymalnego obciążenia hydraulicznego,
- badania desorpcji fosforu z wybranych sorbentów przy zastosowaniu różnych roztworów desorbujących w warunkach dynamicznych (w eksperymentach kolumnowych),
- ocenę możliwości wykorzystania materiałów z zaadsorbowanym fosforem jako produktu nawozowego w rolnictwie.

Praca doktorska Pana mgr inż. Sylwii Gubernat została podzielona na 8 zasadniczych rozdziałów (plus spis literatury, spis tabel, spis rycin, załączniki). Po spisie treści Autorka zamieściła wykaz ważniejszych oznaczeń zastosowanych w pracy co poprawiło jej czytelność.

Pierwszy ponumerowany rozdział dotyczy wykazu publikacji naukowych, w których Doktorantka była współautorką i które stanowią rozprawę doktorską. Doktorantka przedłożyła do recenzji 5 publikacji naukowych, które są ze sobą ściśle powiązane i dotyczą problemu sorpcji fosforu ze ścieków. Wszystkie wymienione prace zostały opublikowane w czasopismach przypisanych do dziedziny nauk inżyniersko-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, dla których sumaryczny Impact Factor (IF) liczony według roku publikacji pracy wyniósł 15,98, natomiast wartość łącznej liczby punktów ministerialnych (MEiN), obowiązujących w dniu wydania publikacji to 550. W czterech publikacjach udział Doktorantki w pracach stanowi 60 % a w ostatniej jest to 50%. Należy zatem stwierdzić dominujący udział Doktorantki przy realizacji wyżej wymienionych prac poddanych recenzji. Jeżeli chodzi o czasopisma, w których Doktorantka opublikowała swoje prace, to są to prestiżowe i wiodące periodyki. Są to następujące czasopisma: Materials, Desalination and Water Treatment, Journal of Ecological Engineering, Journal of Water Process Engineering. Tematyka przedstawiona w pracach jest zbieżna i stanowi jednolity i powiązany cykl publikacji wzajemnie się uzupełniających. Poruszana tematyka w pracach dotyczy następujących tematów: Reactive Materials in the Removal of

Phosphorus Compounds from Wastewater (stanowi materiał przeglądowy), Phosphorus removal from wastewater using marl and travertine and their thermal modifications, Physicochemical properties of marl and travertine and their thermally modified forms in the perspective of phosphorus removal from wastewater, 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, Efficiency of phosphorus removal and recovery from wastewater using marl and travertine and their thermally treated forms.

Drugi rozdział stanowi ponad pięciostronicowe wprowadzenie czytelnika we właściwą tematykę. W rozdziale tym Autorka przedstawił uzasadnienie podjęcia tematu badawczego. W wprowadzeniu Autorka powołuje się na liczną literaturę związaną z problemem fosforu w ściekach. Należy stwierdzić, że Doktorantka wykazała w sposób wystarczający i wyczerpujący powód podjęcia tej tematyki badawczej. Poszukiwanie i badanie nowych sorbentów fosforu ze ścieków należy uznać za temat bardzo ważny i aktualny z punktu widzenia poprawnej i racjonalnej eksploatacji oczyszczalni ścieków. Jest to szczególnie ważne kiedy dąży się do wprowadzenia obiegu zamkniętego na obiektach komunalnych oraz dążenie do ich samowystarczalności w najbliższej przyszłości.

Trzeci rozdział dotyczy celu i zakresu pracy oraz też pracy jakie Doktorantka opracowała. Autorka przedstawiła w tym rozdziale problem naukowy, który zawarła w pracy doktorskiej. Autorka rozprawy doktorskiej przedstawił następujące tezy pracy:

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

Doktorantka, jako cel pracy podjęła się badań w zakresie oceny zdolności wiązania fosforu ze ścieków w procesach sorpcji i wytrącania przez wybrane materiały naturalne, tj. margiel i trawertyn oraz ich formy poddane obróbce termicznej. Autorka jako cele szczegółowe przedstawiła:

- rozpoznanie efektywności wybranych materiałów w procesach sorpcji i wytrącania fosforu ze ścieków syntetycznych w warunkach statycznych,
- określenie wpływu poszczególnych czynników na skuteczność usuwania fosforu,

- rozpoznanie charakteru wiązania fosforu i maksymalnych pojemności sorpcyjnych badanych materiałów poprzez wyznaczenie izoterm adsorpcji i ocenę kinetyki procesu sorpcji,
- określenie efektywności wiązania fosforu oraz jego desorpcji przez badane materiały w doświadczeniach kolumnowych przeprowadzonych z zastosowaniem ścieków rzeczywistych,
- rozpoznanie możliwości wykorzystania badanych materiałów w procesie odzysku fosforu ze ścieków oraz w rolnictwie.

Należy uznać że cel pracy został jasno sformułowany i odpowiada on treści pracy oraz tematowi.

Czwarty rozdział "Przegląd aktualnego stanu wiedzy" stanowi opracowanie zbierające ważniejsze informacje dotyczące poruszanej przez Doktorantkę tematyki zastosowania materiałów w procesach sorpcji i usuwania fosforu. Jest to stosunkowo krótki rozdział jednak napisany w sposób przejrzysty i w sposób wystraszający wprowadzając czytelnika w tematykę i problemy pracy. Celem zrealizowanego przeglądu było przedstawienie i omówienie poszczególnych materiałów, które wykazują zdolność zatrzymywania fosforu na swojej powierzchni, którego źródłem mogą być ścieki syntetyczne, ścieki komunalne czy wody powierzchniowe. Dotychczas zbadane materiały Autorka podzieliła na grupy naturalne i ich modyfikacje, odpadowe, syntetyzowane i ich modyfikacje oraz skomercjalizowane.

W rozdziale piątym Doktorantka przedstawiła materiały sorpcyjne, które zostały poddane badaniom. Do badań Autorka wybrała margiel i trawertyn, jako dotychczas nierozpoznane sorbenty w aspekcie wiązania fosforu, reprezentujące grupę materiałów naturalnych z przeważającą zawartością wapnia. Dla celów porównawczych Autorka równolegle badała skomercjalizowany materiał filtracyjny Polonite®, który produkuje się w rozmiarze frakcji 2-6 mm ze skały osadowej opoki, poprzez jej termiczną obróbkę w temperaturze 900°C.

W rozdziale szóstym Autorka przedstawiła metodykę badań, gdzie przedstawiła 6 etapów:

- Etap I - Badania rozpoznawcze wybranych materiałów w aspekcie wiązania fosforu. Doktorantka dokonała doboru temperatur modyfikacji badanych materiałów i optymalnych parametrów prowadzenia procesu sorpcji fosforu.
- Etap II - Określenie właściwości fizykochemicznych badanych materiałów w perspektywie usuwania fosforu.
- Etap III - Określenie wpływu wybranych czynników na pojemność sorpcyjną materiałów.
- Etap IV - Wyznaczenie izoterm procesu sorpcji.
- Etap V - Wyznaczenie kinetyk procesu sorpcji.
- Etap VI - Doświadczenia kolumnowe.

Autorka w rozdziale tym opisała metodykę w zakresie:

- Analizy właściwości fizykochemicznych badanych materiałów.
- Mikroskopii skaningowej SEM i SEM-EDS, gdzie Autorka przeprowadziła analizę morfologiczną i skład pierwiastkowy z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego MIRA3 firmy TESCAN.
- Określenia gęstości rzeczywistej badanych materiałów z wykorzystaniem piknometru ULTRAPYC 1200e firmy Quantachrome Instruments.
- Określenia powierzchni właściwej BET, objętości i średniej wielkości porów badanych materiałów metodą porozymetryczną z zastosowaniem aparatu NOVA 1200e firmy Quantachrome Instruments w obecności ciekłego azotu.
- Analizy obecnych grup funkcyjnych na materiałach, przed i po procesie sorpcji, wykonano z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR.
- Składu fazowego materiałów, który Doktorantka określiła z wykorzystaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej XRD (X-ray Diffraction).

Autorka przedstawiła również metodykę obliczeń w zakresie: pojemności sorpcyjnej, efektywności usuwania fosforu, modeli izoterm adsorpcji, równań modeli kinetycznych, analizy wybranych parametrów ścieków oraz analizy statystycznej. Celem uzyskania ogólnej charakterystyki otrzymanych wyników Doktorantka określiła podstawowe statystyki opisowe: wartość maksymalną, wartość minimalną, rozstęp, odchylenie standardowe, średnią arytmetyczną. Obliczenia Autorka wykonała w programie MS Excel 2019. Natomiast w zakresie modelowania procesu sorpcji Doktorantka wyznaczyła parametry izoterm oraz parametry modeli kinetycznych wraz z optymalizacją zmiennych, co zostało przeprowadzone za pomocą metody Generalized Reduced Gradient Nonlinear Solving według algorytmu Ladsona i Warena, zaimplementowaną w dodatku Solver programu MS Excel 2019. Dzięki takiemu podejściu Autorka mogła wybrać najbardziej dopasowane modele, poprzez wyznaczenie współczynników determinacji  $R^2$ , które określają procentowe dopasowanie danego modelu do danych.

Należy uznać, że przedstawiona metodyka badań jest kompletna i pozwala na uzyskanie zamierzonych celów badawczych. Na uwagę zasługuje przedstawienie w postaci tabelarycznej celów i metodyki badań z podziałem na poszczególne etapy oraz badane materiały.

Najważniejszym rozdziałem jest rozdział 7, w którym Doktorantka przedstawiła wyniki badań oraz dokonała ich dyskusji. Badania wstępne w zakresie efektywności usuwania fosforu przy jego różnych stężeniach początkowych, a następnie dobór optymalnych temperatur modyfikacji margla i trawertynu oraz warunków prowadzenia procesu sorpcji, stanowiły I etap badań, których rezultaty Doktorantka opublikowała w pracy „Phosphorus removal from wastewater using marl and travertine and their thermal modifications”. Równoległe do badań z etapu I, Autorka przeprowadziła stanowiące II etap badania fizykochemiczne materiałów naturalnych, materiału Polonite® i 6-ciu form poddanych obróbce

termicznej w temperaturach dobranych na podstawie wyników badań z I etapu, tj. w przypadku margla 700; 900 i 1000°C, a trawertynu 500; 650 i 700°C. Badania etapu II miały na celu określenie czy właściwości fizykochemiczne margla i trawertynu oraz ich zmiana w wyniku modyfikacji termicznej, mają wpływ na efektywność wiązania fosforu. Doktorantka zaprezentowała wyniki badań w pracy pod tytułem „Physicochemical properties of marl and travertine and their thermally modified forms in the perspective of phosphorus removal from wastewater” (Gubernat i in. 2023, zał. A3). Autorka słusznie podkreśla w pracy, że niezbędnym działaniem, w poszukiwaniu nowych sorbentów do usuwania fosforu, jest rozpoznanie składu chemicznego, celem stwierdzenia obecności związków wykazujących naturalną zdolność wiązania fosforu, tj. Al, Fe, Mg, Ca. Etap III pracy obejmował określenie wpływu czynników takich jak dawka sorbentu, pH roztworu początkowego, temperatura prowadzenia procesu, morfologia i struktura materiałów na ich pojemność sorpcyjną względem fosforu. Wyniki badań zostały przedstawione w publikacji zatytułowanej „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 (Gubernat i in. 2023, zał. A4). Etap IV dotyczył wyznaczenia izoterm procesu sorpcji według przyjętych przez Doktorantkę modeli. Etap V Doktorantka poświęciła wyznaczeniu kinetyk procesu sorpcji według założonych modeli. Etap VI stanowił ostatnią część badań i obejmował doświadczenia kolumnowe mające na celu potwierdzenie wyników badań w warunkach statycznych, poprzez analizę procesu sorpcji fosforu ze ścieków rzeczywistych w warunkach dynamicznych oraz ocenę procesu desorpcji tego pierwiastka w obecności roztworów desorbujących. Rezultaty badań Doktorantka zaprezentowała w pracy pod tytułem „Efficiency of phosphorus removal and recovery from wastewater using marl and travertine and their thermally treated forms” (Gubernat i in. 2023, zał. A5). Doktorantka w oparciu o przeprowadzone badania stwierdza, że wszystkie badane materiały, oprócz margla prażonego, mogą być wykorzystane bezpośrednio w rolnictwie jako źródło fosforu, ponieważ charakteryzują się powolnym uwalnianiem tego pierwiastka ze swojej powierzchni w obecności wody destylowanej. Doktorantka stwierdza, że w przypadku margla prażonego w temperaturze 1000°C, materiał ten ze względu na swoje właściwości ma wysoki potencjał do zastosowania w technologii oczyszczania wód i ścieków jako materiał filtrujący - charakteryzuje go wysoka zdolność wiązania fosforu i możliwość skutecznej regeneracji chemicznej. W dalszej kolejności Doktorantka słusznie podkreśla, że innym sposobem odzysku tego pierwiastka ze ścieków jest uzyskanie czystego fosforu z odcieku po procesie regeneracji chemicznej w wyniku jego wytrącania chemicznego solami magnezu lub wapnia.

W rozdziale 8 Doktorantka przedstawia podsumowanie, wnioski oraz kierunki dalszych badań. Należy potwierdzić, że przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania Pani mgr inż. Sylwii Gubernat pozwoliły na rozpoznanie właściwości sorpcyjnych margla i trawertynu, ich termicznych modyfikacji oraz

materiału Polonite® w aspekcie wiązania fosforu. Otrzymane przez Autorkę wyniki oraz sformułowane wnioski pozwalają na uzupełnienie literatury o nowe sorbenty fosforu, które oprócz jego efektywnego usuwania ze ścieków i wód, także umożliwiają jego odzysk, co stanowi urzeczywistnienie koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym. Na uwagę zasługuje przedstawienie przez Doktorantkę następnych działań naukowych jakie należy podjąć w zakresie rozwiązania problemu fosforu w ściekach. Są to m.in. analiza selektywności w usuwaniu poszczególnych jonów obecnych w ściekach przez badane materiały, a także wpływu temperatury obróbki na selektywność, badania sorpcji metali ciężkich i innych zanieczyszczeń przez badane sorbenty, ocena rzeczywistej przydatności badanych materiałów pod kątem bezpośredniego zastosowania w rolnictwie, poprzez przeprowadzenie badań polowych w warunkach kontrolowanych.

### 3. Uwagi krytyczne i dyskusyjne o charakterze merytorycznym i edytorskim

Recenzent po zapoznaniu się z rozprawą doktorską ma następujące uwagi:

1. Praca doktorska została przygotowana bardzo starannie co w znacznym stopniu ułatwia jej czytanie i poruszanie się po poszczególnych rozdziałach.
2. Zastosowana metodyka badań wykorzystująca nowoczesny warsztat sprzętowy zasługuje na pochwałę i dobrze świadczy o potencjalnych możliwościach badawczych Doktorantki.
3. Niektóre ryciny są mało czytelne (np. rysunek 9) ale może to wynikać z tego, że Autorka chciała przedstawić wszystkie materiały na jednym rysunku.
4. Numeracja rozdziałów od literatury poprzez spisy rycin, tabel i załączników nie jest konieczna.
5. Powyższe uwagi mają charakter edycyjny i nie wpływają w żaden sposób na merytoryczną wartość pracy, którą oceniam bardzo wysoko.

W tym miejscu chciałem zadać Pani Doktorantce kilka pytań do potencjalnej dyskusji:

- w jaki sposób zamierza przenieść wyniki badań uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej do skali technicznej (np. na obiekty w terenie),
- jak by sformułowała warunki eksploatacyjne do potencjalnych eksploatorów oczyszczalni w terenie, aby w pełni wykorzystać opracowany materiał badawczy,
- jakie są aspekty ekonomiczne zastosowania proponowanych rozwiązań sorpcji fosforu ze ścieków w istniejących obiektach (jak się to przedstawia dla dużych i małych obiektów), czy doktorantka prowadziła rozmowy z eksploatorami w terenie.

#### 4. Wniosek końcowy

Według opinii Recenzenta, rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Gubernat jest wnikliwym i cennym opracowaniem podjętego problemu badawczego. Doktorantka osiągnął zamierzony cel pracy. Autorka rozprawy doktorskiej wykazał się odpowiednim przygotowaniem teoretycznym i praktycznym. Wykazał się znajomością współczesnej literatury dotyczącej tematu pracy oraz umiejętnością planowania i prowadzenia badań naukowych. Autorka pokazał, że potrafi właściwie wykonać zamierzone cele badawcze oraz prawidłowo i wnikliwie zinterpretować uzyskane wyniki badań. Pan Sylwia Gubernat ubiega się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie: inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Biorąc pod uwagę zaprezentowaną powyżej pozytywną ocenę osiągnięć Doktorantki stwierdzam, że Jej praca pt. **„Zastosowanie naturalnych materiałów mineralnych i ich modyfikacji w procesach sorpcji i wytrącania związków fosforu ze ścieków”** spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Dlatego wnioskuję o jej przyjęcie jako rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Sylwii Gubernat do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka przy Wydziale Budownictwa Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej im Ignacego Łukasiewicza.

W związku z moją wysoką oceną merytoryczną rozprawy doktorskiej oraz wysoka estetyką pracy jak również w związku zastosowaniem nowoczesnego i obszernego warsztatu badawczego wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej autorstwa Pani Sylwii Gubernat pt. **„Zastosowanie naturalnych materiałów mineralnych i ich modyfikacji w procesach sorpcji i wytrącania związków fosforu ze ścieków”**

Kraków, dnia 08.09.2023 r.



Prof. dr hab. inż. Krzysztof Chmielowski