

Rzeszów, 12.01.2019 r.

Dr hab. inż. Piotr Koszelnik,
Profesor nadzwyczajny Politechniki Rzeszowskiej im. I. Łukasiewicza
Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury
Zakład Inżynierii i Chemii Środowiska

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Łożyńskiej pt.: „**Zastosowanie kruszyw mineralnych do usuwania fosforu z wód hypolimnionu odprowadzanych do wód płynących**”, napisanej pod promotorstwem dr. hab. inż. Julity Dunalskiej, prof. UWM i promotorstwem pomocniczym dr inż. Agnieszki Bańkowskiej-Sobczak.

Recenzję niniejszą wykonano na zlecenie Pani Dziekan Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko Mazurskiego w Olsztynie, dr hab. inż. Ewy Paturej, prof. UWM, zgodnie z pismem z dnia 20 grudnia 2018 roku.

Ocena celowości podjętej tematyki

W ostatnich latach obserwowane jest systematyczne, choć ciągle niezadowalające zmniejszanie się wielkości ładunków związków azotu i fosforu zasilających wody powierzchniowe. W związku z coraz sprawniejszą gospodarką wodno-ściekową zmniejszenie to jest większe dla ładunków pochodzących ze źródeł punktowych w stosunku do źródeł obszarowych. Dla wielu ekosystemów wód stojących większego znaczenia nabywa w ten sposób zasilanie wewnętrzne, wynikające z akumulacji dużej ilości związków biogenych w osadach dennych. Ładunek ten bywa decydującą przyczyną niespełnienia celów środowiskowych dla wielu jezior w Polsce. Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie od wielu lat prowadzi badania i obserwacje wpływu bezpośredniego odprowadzania wód hypolimnionu poza ekosystem na jakość wód jeziora Kortowskiego. Doświadczenia olsztyńskich badaczy wykorzystywane są w rekultywacji kilkudziesięciu jezior i zbiorników sztucznych na całym świecie. Jedną z wad takiej metody rekultywacji jezior jest pogorszenie jakości wód odbiornika do którego odprowadzane są wody bogatsze między innymi w związki fosforu, ale także słabiej natlenione. Praca doktorska mgr inż. Justyny Łożyńskiej zawiera próbę rozwiązania tego problemu, czemu ma służyć propozycja oczyszczania takich wód z wykorzystaniem metod sorpcyjnych.

Metody sorpcyjne są powszechnie wykorzystywane w procesach uzdatniania wody w układach oczyszczania i podczyszczania ścieków przemysłowych. Pomimo faktu, że mechanizmy adsorpcji w układzie ciecz - ciało stałe można uznać za rozpoznane, w każdym układzie adsorbent – adsorbat można wyróżnić wiele cech mogących w danym konkretnym przypadku wpływać na intensywność sorpcji. Oprócz warunków prowadzenia procesów takich jak pH czy temperatura, wpływ mają rodzaj adsorbentu, czy matryca cieczy zawierającej adsorbat. Jako problem można wskazać także możliwość powstawania zanieczyszczeń wtórnych. Doktorantka podjęła się, jak wspomniano oczyszczania wód hypolimnionu, bogatych w fosfor na materiale, który stanowią kruszywa naturalne. Materiały

te bywają stosowana jako adsorbent w różnych technologiach. W zależności od swoich właściwości stosowane są do usuwania zanieczyszczeń mineralnych lub organicznych z różnorodnych rodzajów wód i ścieków.

Doktorantka przeprowadziła badania przydatności wybranych materiałów do usuwania fosforanów, analizując optymalne warunki prowadzenia procesu i efekty końcowe w tym wymywanie wybranych składników do wód, co może być niekorzystnym efektem zastosowanych technologii. Należy uznać, że próba wykorzystania złóż sorpcyjnych do oczyszczania wód hypolimnionu jeziora wnosi nowe informacje naukowe. Zakres stężeń fosforanów w badanych wodach jest niższy, zaś granulacja sorbentu większa niż w zdecydowanej większości dotychczasowych badań oczyszczania wód z fosforu metodami sorpcyjnymi. Ponadto pewne spostrzeżenia technologiczne, na przykład konieczna powierzchnia sorpcyjna złoża stanowią element użyteczny pracy.

Ocena formalna i merytoryczna

Przedstawiona do recenzji rozprawa składa się z trzech podstawowych części: teoretycznej, doświadczalnej oraz podsumowania wraz z wnioskami. Zamyka się w objętości 121 stron, zawiera 32 rysunki oraz 15 tabel. W pracy zamieszczono osobne zestawienia tabel, rysunków jak również spis skrótów, które stanowią ułatwienie dla czytelników. Spis literatury zawiera 239 pozycji, głównie artykułów z czasopism, ale także monografie, norm i opracowań zbiorczych. Pracę zamyka streszczenie w j. polskim i w j. angielskim, w sposób właściwy syntezujące zagadnienia będące tematem doktoratu.

W rozdziale „1. Wprowadzenie” streszczono uzasadnienie podjęcia tematu ze wskazaniem kilkunastu źródeł literaturowych, czego zazwyczaj się nie praktykuje.

Na stronach 9-11 zaprezentowano rozdział „2. Założenia pracy”, zawierający cele, tezy i zakres pracy. Zaproponowano główny cel naukowy pracy (ocena możliwości zastosowania kruszyw mineralnych do usuwania związków fosforu z wód hypolimnionu odprowadzanych do wód płynących) wraz z czterema celami szczegółowymi, które wiążą się z określeniem: (i) maksymalnej pojemności sorpcyjnej kruszyw w roztworze wzorcowym i wodzie hypolimnionu; (ii) wpływu warunków hydraulicznych i parametrów złoża sorpcyjnego na czas i efektywność usuwania ortofosforanów; (iii) wpływu składu wypełnienia złoża sorpcyjnego na czas i efektywność usuwania ortofosforanów; (iv) wpływu kruszyw na właściwości fizyko-chemiczne wody hypolimnionu. Celem praktycznym pracy było zaproponowanie potencjalnych rozwiązań wspomagających proces podczyszczania wód płynących, będących odbiornikiem wody odprowadzanej z hypolimnionu

Zaproponowano także dwie tezy pracy:

1. Kruszywa krzemianowe i węglanowe efektywnie usuwają fosfor z wód hypolimnionu.
2. Efektywność usuwania fosforu zależy od składu wypełnienia złoża sorpcyjnego oraz warunków hydraulicznych i parametrów złoża.

Zakres zaproponowanych badań umożliwiają zarówno zrealizowanie wskazanych celów jak i weryfikację tez.

Aktualny stan wiedzy, dotyczącej prowadzonych badań zawarto w dwóch rozdziałach: „3. Podstawy teoretyczne zastosowania kruszyw”, oraz „4. Fosfor i jego znaczenie w ekosystemach wodnych” (strony 11-29). W pierwszym z nich przedstawiono obszerną charakterystykę kruszyw nie tylko tych stosowanych w jako materiały sorpcyjne. Omówiono

nazewnictwo, właściwości, rodzaje i zastosowanie tych materiałów. W drugim przedstawiono chemizm związków fosforu spotykanych w wodach, a także cykl obiegu fosforu w wodach w tym jego rolę w eutrofizacji wód. W podrozdziale „4.2. Eutrofizacja i rekultywacja jezior” zawarto istotne informacje dotyczące przyczyn i konsekwencji tego procesu, a także omówiono w skrócie metody rekultywacji jezior ze szczególnym uwzględnieniem usuwania wód hypolimnionu, na przykładzie Jeziora Kortowskiego. Podrozdział ten nie zawiera się tematycznie w całości, w rozdziale 4 („o fosforze”), dlatego też powinien stanowić trzeci rozdział aktualnego stanu wiedzy, numerowany jako 5, po 3 i 4.

Należy podkreślić, że zebrany materiał został omówiony w sposób syntetyczny, umożliwiając czytelnikowi zrozumienie dlaczego podjęty problem jest ważny, dodatkowo wyjaśniając intencje wyboru metodyki badawczej. Część tych informacji, zwłaszcza w rozdziałach opisujących właściwości chemiczne fosforu, czy szczegółowe informacje o kruszywach, mają charakter podręcznikowy, co w rozprawie doktorskiej, adresowanej do specjalistów nie jest potrzebne. Niemniej jednak obowiązkiem doktoranta jest przedstawienie informacji o stanie wiedzy w analizowanym zakresie tematycznym i autorka wywiązała się z tego obowiązku bardzo dobrze.

Rozdział „5 Materiały i metody” (strony 30-43) zawiera informacje o zastosowanych materiałach i odczynnikach. Dokonano w nim charakterystyki badanych kruszyw. Należy zwrócić uwagę na fakt, że spośród wielu możliwych materiałów, autorka zaproponowała do przebadania cztery (keramzyt, zeolit, dolomit i wapień) skrajnie różniące się teoretyczną pojemnością sorpcyjną. Szczegółowo omówiono schemat badań zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych z podziałem na etapy badań. Zaprezentowano także metodyki badań laboratoryjnych.

W rozdziale „6. Wyniki” (strony 44-78) wnikliwie omówiono uzyskane wyniki, prezentując je głównie na wykresach, ale i w tabelach. Z doświadczeń prowadzonych w warunkach statycznych wynika, że czas uzyskania równowagi stężeń wynosi 12 godzin dla wszystkich stosowanych sorbentów, zaś efektywność usuwania jonów fosforanowych z roztworu wzorcowego jest najwyższa dla keramzytu i wapienia. W związku z tym faktem, dalsze badania prowadzono wyłącznie dla tych dwóch kruszyw. Wyznaczając maksymalną pojemność sorpcyjną tych sorbentów w różnych warunkach, stwierdzono, że zarówno dla roztworu wzorcowego jak i wody hypolimnionu Jeziora Kortowskiego, rodzaju kruszywa, temperatury procesu oraz czasu kontaktu, izotermy adsorpcji przyjmowały kształt logarytmiczny. Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych wykazywał model Langmuira (R^2 od 0,882 do 0,980). Najwyższy rzeczywisty zaadsorbowany ładunek w stosunku do wartości maksymalnej nie różnił się znacznie pomiędzy badanymi warunkami i mieścił się w zakresie 70-80%.

W badaniach prowadzonych w warunkach dynamicznych zidentyfikowano, że udział wapienia w wypełnieniu złoża sorpcyjnego istotnie wpłynął na efektywność usuwania fosforanów. Odpowiednio 25, 50 i 75% wapienia w objętości złoża sorpcyjnego spowodowało, że skuteczność wiązania fosforanów była wyższa o 24,2, 28,5 i 33,9% w stosunku do efektywności uzyskanej na złożu keramzytowym. Dodatek ten sprzyjał także szybkości usuwania jonu PO_4^{3-} , która zwiększyła się odpowiednio o 9,2%, 38,5% oraz 116,5%. Istotnym elementem badań była ocena możliwych zanieczyszczeń. Ciekawym etapem pracy była analiza współwiązania innych jonów obecnych w roztworze, bądź

możliwości zanieczyszczenia wtórnego wód pierwiastkami wchodzącymi w skład badanych złóż. Stwierdzono, że wody hypolimnionu w wyniku kontaktu z wypełnieniem złoża sorpcyjnego stały się bardziej zasobne w wapń, magnez oraz chlorki. Odnotowano także zmniejszenie się stężeń siarczanów i azotanów oraz niewielki wzrost pH roztworu, wynikający zapewne z dysocjacji.

W rozdziale „7. Dyskusja” (str. 79-96) w sposób prawidłowy omówiono uzyskane wyniki odnosząc je do licznych danych opisywanych w literaturze przedmiotu. Rozdział ten stanowi najwartościowszy element pracy. Omówiono w nim kolejno: (i) właściwości sorpcyjne badanych kruszyw i wpływ modyfikacji warunków prowadzenia procesu; (ii) wpływ kruszyw na właściwości fizyko-chemiczne wód hypolimnionu, oraz (iii) potencjał aplikacyjny złóż keramzytowo-wapiennych w podczyszczaniu wód odprowadzanych z hypolimnionu. W tej części dają się zidentyfikować najważniejsze elementy naukowe pracy, którymi są ocena możliwości sorpcyjnych keramzytu i wapienia o dużym uziarnieniu w warunkach stężeń PO_4^{3-} charakterystycznych dla wód wykazujących stan eutrofii, w zakresie zmian pH, temperatury i matrycy oczyszczanych wód. Za szczególnie ważne uważam zidentyfikowanie warunków pracy złoża, w których adsorpcja fosforanów z roztworów rzeczywistych była wyższa niż z wzorcowych. Słusznie zinterpretowano, że występowanie wapnia i magnezu w wodach hypolimnionu zwiększa efektywność usuwania jonów fosforanowych w związku ze współstrącaniem. Dzięki temu zminimalizowany został negatywny dla procesów sorpcyjnych wpływ mikroorganizmów oraz innych związków chemicznych zawartych w roztworach rzeczywistych. Dodatkowo badane złoża wykazują niewielką podatność na adsorpcję innych jonów, co z punktu widzenia usuwania PO_4^{3-} , jest zaletą, choć z punktu widzenia uniwersalności technologii wadą tych materiałów.

W pracy podano, że aby usunąć fosforany do poziomu akceptowalnego dla II klasy jakości wód należy zbudować bardzo duże złożo o parametrach, niestety, utrudniających jego eksploatację. Niemniej jednak wskazano na kilka bardzo ciekawych rozwiązań, które mogą wspomagać oczyszczanie wód naturalnych o podobnej jakości. Jest to znaczący wkład utylitarny zaprezentowanych w dysertacji badań. Zaproponowano także rolnicze wykorzystanie zużytych złóż, choć tu zalecał bym ostrożność. Zakres pracy nie obejmował badania wpływu zanieczyszczeń antropogenicznych (metale ciężkie, związki organiczne), które także mogą ulegać adsorpcji. W takim przypadku należy przeprowadzić badania materiałów, klasyfikując je do odpowiedniej kategorii, jako odpad o określonych właściwościach.

W rozdziale „8 Podsumowanie i wnioski” zaprezentowano wnioski wynikające z pracy. Brzmiały one kolejno, zgodnie z treścią dysertacji:

1. Teoretyczna maksymalna pojemność sorpcyjna keramzytu i wapienia, wyznaczona za pomocą izotermy Langmuira, wynosiła poniżej $0,02 \text{ mg PO}_4^{3-} \text{ g/L}$.
2. Pojemność sorpcyjna obydwu kruszyw była nieznacznie wyższa w wodzie hypolimnionu aniżeli w roztworze wzorcowym.
3. Efektywność usuwania ortofosforanów zależała od odczynu i temperatury roztworu.
4. Zarówno warunki hydrauliczne, jak i parametry złoża oraz skład jego wypełnienia miały znaczący wpływ na efektywność usuwania ortofosforanów oraz długość pracy złoża.

5. W wyniku filtracji wód hypolimnionu na złożu sorpcyjnym nastąpiła zmiana ich właściwości fizyko-chemicznych.
6. Złoża sorpcyjne wypełnione keramzytem i wapieniem mogą mieć zastosowanie w podczyszczaniu wód hypolimnionu.

Każdy z nich zapisano w formie podsumowującej jak powyżej, oraz w formie rozwiniętej do kilku zdań. Analizując treść pracy, opis wyników, podsumowanie i wnioski należy stwierdzić, że tezy zostały udowodnione, cele zostały osiągnięte i podsumowane. Mam zastrzeżenie do sposobu zaprezentowania wniosków. Powinny one precyzyjnie i bezpośrednio odpowiadać w pierwszej kolejności na postawione tezy, a następnie cele badawcze i wynikać bezpośrednio z przeprowadzonych eksperymentów. Zatem byłoby celowe sformułowanie wniosków głównych oraz wniosków szczegółowych. Wnioski główne powinny odnosić się do tezy pracy, zaś wnioski szczegółowe powinny odnosić się do celów i zawierać pozostałe informacje o osiągnięciach uzyskanych podczas badań.

Uwagi dyskusyjne i szczegółowe

Rozprawa została napisana bardzo dobrym, konkretnym, inżynierskim językiem. Bardzo starannie wykonano zarówno tabele jak i rysunki. Kilka powyższych i poniższych uwag nie obniża jakości pracy.

- Na str. 29 wskazano, że badane wody hypolimnionu zawierają $N-NH_4^+$ w stężeniach sięgających 1,4 mgN/L. Są to wartości przewyższające normy dla I i II klasy jakości wód (0,25 i 0,738 mgN/L, odpowiednio). Dodatkowo na rysunku 22 zademonstrowano, że badane złoża nie charakteryzują się wydajnością w usuwaniu tego zanieczyszczenia. Czy doktorantka widzi możliwości usprawnienia pracy złoża, albo rozbudowy układu, tak aby te wartości zredukować? Zwłaszcza, że złoża częściowo usuwają azotany i siarczany.
- Autorka używa wyrażenia: „...roztwór o odczynie 7,0...” (str. 37). Jest to nieprawidłowe. Odczyn tego roztworu jest obojętny, zaś jego pH wynosi 7,0. Podobnie nie należy pisać, że odczyn wzrósł/zmalał, a jedynie się zmienił. Wzrosła/zmniejszyła się wartość pH.
- Jako absolwenta wydziału chemicznego trochę razi mnie, używany w pracy skrót myślowy w wyrażeniu stężenia jonów fosforanowych. Pojawia się PO_4 zamiast PO_4^{3-} . Zdaję sobie sprawę, że w środowisku limnologicznym jest to powszechnie stosowane uproszczenie, jednak dla osób mniej uświadomionych może być to informacja błędna o zawartości tlenu fosforu(VIII), który nie istnieje. Podobny skrót stosowany jest w przypadku jonów amonowych (NH_4).
- Mam zastrzeżenia do sposobu prezentacji efektywności usuwania fosforanów (rys. 14, 16 i 17). Doktorantka niepotrzebnie wyliczała zmiany efektywności interwałowo, dla każdego kroku, pomiędzy kolejnym pobraniem próbek. Naniesienie takich danych na wykres powoduje, że osobie tylko przeglądającej pracę wydaje się jakoby wydajność malała wraz z upływem czasu. Dopiero po uważnym przeczytaniu można zrozumieć intencje autorki, a interpretacja wyników jest prawidłowa. Sugeruję, aby przygotowując materiał do publikacji (do czego zachęcam) zaprezentować to w sposób następujący tzn. wydajność rośnie, od pewnego momentu wolniej, aż do osiągnięcia równowagi.

- Pomimo wspomnianej powyżej staranności przygotowania, manuskrypt zawiera kilka uchybień edytorskich, na przykład brak opisu osi rzędnych na rysunkach 10, 14, 16 i 17, czy niepotrzebnie duża dokładność skali na kilku rysunkach, na przykład 200,0 na rysunku 11 i kilku innych (wystarczy 200).

Podsumowanie

Uważam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Łożyńskiej pt.: „Zastosowanie kruszyw mineralnych do usuwania fosforu z wód hypolimnionu odprowadzanych do wód płynących”, prezentuje interesujące i nowatorskie wyniki badań. Jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, zaś doktorantka wykazała się ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie naukowej inżynieria środowiska oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska wnosi do dyscypliny inżynierii środowiska nie tylko elementy poznawcze, lecz także możliwości aplikacyjne, a postawione zadanie zostało potraktowane w sposób kompleksowy i wyczerpujący. Systematyka opisu eksperymentów, analiza i dyskusja wyników oraz wnioskowanie są prawidłowe. Powyżej wyszczególnione uwagi nie obniżają merytorycznej wartości pracy. Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Łożyńskiej pt.: „Zastosowanie kruszyw mineralnych do usuwania fosforu z wód hypolimnionu odprowadzanych do wód płynących”, spełnia warunki o których mowa w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Justyny Łożyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

