



POLITECHNIKA LUBELSKA

20-618 LUBLIN UL. NADBYSTRZYCKA 40

WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I ARCHITEKTURY

Lublin, 12.08.2019r.

Dr hab. inż. Małgorzata Franus, *Prof. PL*
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Budownictwa Ogólnego
m.franus@pollub.pl

Administracja
Wydziału Inżynierii Środowiska

Wpłynęło dn. 19.08.2019

Recenzja

Nr. 1514

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Greli

**pt. „Badanie zdolności usuwania fosforanów z wód drenarskich
z zastosowaniem materiałów reaktywnych”**

Podstawa opracowania

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Pismo Pana dr hab. inż. Stanisława M. Rybickiego, Prof. PK, Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska, Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, z dnia 12.06.2019 roku, powierzającego mi wykonanie oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Greli pt. „Badanie zdolności usuwania fosforanów z wód drenarskich z zastosowaniem materiałów reaktywnych”.

1. Tematyka i zawartość rozprawy

Recenzowana dysertacja Pani mgr inż. Agnieszki Greli została wykonana na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej pod opieką naukową promotora dr hab. inż. Janusza Mikuły, *Prof. PK* oraz promotora pomocniczego dr inż. Adama Jarząbka. Autorka podjęła w niej tematykę usuwania fosforanów z wód drenarskich z zastosowaniem materiałów reaktywnych. Tematyka recenzowanej rozprawy jest jak najbardziej aktualna i dotyczy zagadnień o dużej wartości poznawczej. Biorąc pod uwagę fakt, że transport fosforanów z gruntów rolnych do środowiska wodnego jest poważnym problemem, a zagadnienia poruszane przez Autorkę są z pewnością bardzo istotne z punktu widzenia ochrony zdrowia i środowiska człowieka. Wiarygodne rozpoznanie rodzajów i ilości tego typów

związków w naszym otoczeniu może przyczynić się do oceny potencjalnego zagrożenia ekosystemów rzecznych z ich strony oraz do podjęcia kroków zmierzających do ich ograniczenia. Problematyka podjęta przez Doktorantkę w pracy jest dodatkowo interesująca pod względem analitycznym. Kunszt analizy doboru i warunków optymalizacji procesu usuwania fosforanów z wód drenarskich wskazuje, że wykazała się ogromną wiedzą chemiczną oraz błyskotliwością analityczną.

2. Ocena redakcyjna rozprawy

Opiniowana rozprawa Pani mgr inż. Agnieszki Greli obejmuje 12 rozdziałów i posiada układ właściwy dla pracy doktorskiej. Składa się z wnikliwej analizy aktualnego stanu wiedzy oraz rozbudowanej części badawczej. Powyższa struktura jest poprawna w ogólnym zarysie, szkoda tylko, że poprzez takie, a nie inne numerowanie rozdziałów Doktorantka opisała metodykę badań w części przeglądowej, a wydaje się, że tekst ten powinien zostać umieszczony w rozdziale Metodyka badań. Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem, a układ jest logiczny i spójny (za wyjątkiem patrz uwaga wyżej), co odpowiada dobrym standardom przyjętych dla tego typu rozpraw.

Dysertacja rozpoczyna się krótkim wstępem, w którym Autorka uzasadniła istotę i znaczenie podjętych badań oraz przedstawiła ogólne założenia pracy. Części literaturowa i badawcza są poprzedzone spisem skrótów i symboli używanych w pracy, a na końcu rozprawy Autorka przedstawiła w formie załączników osiągnięte przez siebie wyniki analiz.

Rozprawa doktorska liczy 193 strony, na których między innymi zamieszczono 47 rysunków oraz 56 tabel. W bibliografii Autorka zamieściła aż 302 pozycje literaturowe, na które składają się głównie artykuły zamieszczone w fachowych czasopismach naukowych oraz monografiach. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej transportu fosforu ze źródeł rolniczych do środowiska wodnego, rodzajów materiałów i struktur wykorzystywanych do jego usuwania. Na szczególne podkreślenie zasługuje skrupulatność opisu części doświadczalno-analitycznej syntezy materiałów zeolitowych metodą fuzji i metodą niskotemperaturową.

Część literaturowa składa się z dwóch rozdziałów. Rozdział pierwszy poświęcony jest rolniczemu wykorzystaniu obornika i nawozów, formach jego występowania w glebie i dostępności oraz drogi transportu fosforanów do środowiska

wodnego. W rozdziale tym Autorka szczegółowo opisuje dystrybucję fosforanów do wód drenarskich w ciągu roku skupiając się na badaniach tych wód prowadzonych przez Profesora Janusza Igrasa wraz z zespołem w ramach programu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Ta część rozprawy ma bardzo dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych

W rozdziale drugim Autorka poświęca uwagę materiałom reaktywnym wykorzystywanym do usuwania fosforanów. Na podkreślenie zasługuje skrupulatność, z jaką dokonała przeglądu tych materiałów, ujmując je w tabelę, na podstawie zbioru właściwej i aktualnej literatury w liczbie 87 pozycji. Doktorantka opisuje również zamknięte eksperymenty wsadowe tak zwane statyczne oraz eksperymenty przepływu przez kolumnę usuwania fosforanów z zastosowaniem materiałów reaktywnych. Opisuje struktury materiałów reaktywnych służące do usuwania fosforanów oraz wymagania jakie muszą spełniać. Materiały te w formie złoża mogą znajdować się w modułowych strukturach, filtrach kanałowych, zamkniętych złożach lub w niewidocznych, powierzchniowych wlotach. Szkoda może jedynie, że w rozdziale tym stosunkowo mało uwagi Doktorantka poświęciła wnikliwej charakterystyce tufu filipowickiego, metakaolinowi oraz zeolitom. Ogólnie jednak ten fragment dysertacji sprawia bardzo optymistyczne wrażenie, będąc świadectwem bardzo dobrego opanowania materiału teoretycznego przez Autorkę i odpowiedniego jej przygotowania do badań doświadczalnych. Dobra znajomość stanu wiedzy i aktualnej tematyki badawczej pozwoliła Autorce dysertacji sformułować następującą tezę: „możliwe jest wykorzystanie zmodyfikowanych materiałów reaktywnych do usuwania fosforanów z wód drenarskich” oraz precyzyjnie określić zakres badań i cel pracy, którym było eksperymentalne poszukiwanie i wykazanie, że zmodyfikowane materiały reaktywne mogą zostać wykorzystane do usuwania fosforanów z wód drenarskich.

Zakres pracy obejmował:

- Badania chemiczne, mineralogiczne oraz morfologię surowców, materiałów reaktywnych oraz zmodyfikowanych materiałów reaktywnych,
- Syntezę dwóch materiałów reaktywnych zawierających w swoim składzie materiały zeolitowe,
- Modyfikację materiałów reaktywnych za pomocą roztworów wodorotlenku wapnia o różnym stężeniu,

- Otrzymanie zmodyfikowanych materiałów zdolnych do usuwania fosforanów z wód drenarskich,
- Opracowanie modeli opisujących usuwanie fosforanów w zależności od zastosowanej dawki zmodyfikowanego materiału reaktywnego, czasu kontaktu i stężenia fosforanów w badanym roztworze,
- Wybór prostego modelu opisującego usuwanie fosforanów.

W drugiej części rozprawy Autorka wymienia najczęściej stosowane metody syntezy zeolitów a następnie szczegółowo opisuje metodę fuzji i niskotemperaturową zgodnie, z którymi dokonała syntezy materiałów reaktywnych czyli tufu filipowickiego i matakaolinu. Według recenzenta istotne dla czytelnika jest tabelaryczne i schematyczne przedstawienie przez Autorkę etapów przebiegu procesów syntezy, które ułatwiają lepsze zobrazowanie chociażby różnic pomiędzy stosowanymi metodami.

W części doświadczalnej Doktorantka przedstawia założenia dla eksperymentu związanego z wyborem stężenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ użytego do modyfikacji uzyskanych w wyniku syntezy materiałów reaktywnych, metodykę oznaczania tekstury, składu mineralnego, chemicznego i morfologii próbek. W kolejnych rozdziałach ukazuje metodykę usuwania fosforanów stosując metodę statyczną określając wpływ stężenia początkowego roztworów fosforanów, czasu kontaktu oraz dawki zmodyfikowanych materiałów reaktywnych.

Na podstawie przeprowadzonych komplementarnych badań Doktorantka wskazała istotne przyczynki do poznania nowej wiedzy w zakresie poznawczym i aplikacyjnym, z których najważniejsze to:

- wykazanie, że wyższe wartości parametrów powierzchni właściwej uzyskano dla tufu po syntezie metodą fuzji oraz matakaolinu po syntezie metodą niskotemperaturową,
- wykazanie, że do modyfikacji obu materiałów wybrano stężenie 0,25M $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gdyż wyższe nie skutkowało poprawą skuteczności usuwania fosforanów,
- udowodnienie, że najwyższą skuteczność usuwania fosforanów wynoszącą 82% (dla najniższego stężenia) uzyskano stosując tuf filipowicki po syntezie metodą fuzji (dawka 10,0 g /dm³; czas kontaktu=144 godziny). Zwiększenie stężenia, dawki i czasu kontaktu

zmniejsza skuteczność usuwania fosforanów. Dla metakaolinu po syntezie niskotemperaturowej maksymalną skuteczność 56% otrzymano po zastosowaniu najwyższej dawki materiału i najdłuższego czasu kontaktu,

- stwierdzenie, że stężenia fosforanów w wybranych czasach można opisać za pomocą funkcji wykładniczej,
- wykazanie, że spośród czterech zaproponowanych mierników stopnia dopasowania modeli do danych empirycznych, MAPE jest miernikiem informującym o średniej wielkości błędów dla testowanego modelu,
- udowodnienie, że zaproponowana metoda autorska modelu matematycznego jest uniwersalna i pozwala ocenić skuteczność usuwania fosforanów dla dowolnej dawki materiału i stężenia początkowego mieszczących się w zakresie dawek od 2,5 g/dm³ do 10 g/dm³ oraz stężeń początkowych od 1,0 mg/dm³ do 7,0 mg/dm³.

Strukturę recenzowanej rozprawy doktorskiej zatem oceniam jako poprawną, sugeruję jedynie zmianę kolejności rozdziałów.

Mimo wartościowych elementów dysertacji doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Greli recenzent przedstawia poniżej wybrane, nieliczne błędy terminologiczne, sformułowania żargonowe oraz drobne błędy językowe:

- Str. 13 - błąd edytorski, zamiast „współczynników” jest „spółczynników”,
- Str. 16 - błąd edytorski „z za”,
- Str. 19, 34, 50 – nazwisko autora publikacji zostało przeinaczone: jest „Iras” a powinno być „Igras”,
- Str. 22 - Autorka wykorzystuje do stwierdzenia aż 19 cytowań - to zbyt dużo,
- Str. 25, 29, 82 - brak przecinka podczas cytowania literatury [Niwa i in., 2010], [Franus i in., 2017], [Pelmenschikov i in., 1992], [Cucarella i in., 2008], [Villar i in., 2012],
- Str. 34, Rozdział 4 „Metodyka, zakres i wyniki badań doświadczalnych ” wg recenzenta powinien znajdować się w części doświadczalnej pracy,
- Str. 34, linia 4 - błąd edytorski, brakuje ukośnika przy jednostce mg/dm³,
- Str. 36, Rys.4.1. Tuf filipowicki, brakuje źródła cytowania,
- Str. 36 - powinno się używać nazewnictwa „mullit” a nie „mulit”,

- Str.38 - cytowanie [Santi K., 2010] powinno według już ustalonego systemu w rozprawie pozostać bez imienia autora,
- Str.41 - Autorka opisuje sposób otrzymywania sit molekularnych wg Błasiak i in., 1968. Końcowa część opisu powinna zawierać cudzysłów gdyż posiada go również na początku,
- Str. 43, 45 - brak spacji w tekście,
- Str. 46, linia 2 - powinno być „do usuwania” a nie „o usuwania”,
- Str. 47 oraz str. 50 zawiera ten sam szczegółowy opis stężenia początkowego i końcowego fosforanów metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonu i kwasem askorbinowym. Według recenzenta w dalszej części rozprawy Autorka nie musi ponownie i szczegółowo dokonywać tego opisu,
- Str. 53, rozdz. 5.1. „Uzyskane wyniki badań i podstawy ich parametryzacji” zawiera oznaczenia symboliczne. Zdaniem recenzenta powinny zostać umieszczone na początku pracy, w przedstawionym już na str. 7 wykazie skrótów i symboli,
- Str. 34, Rozdział 4 - wg recenzenta powinien być zatytułowany „Metodyka i zakres badań” a nie „Metodyka, zakres i wyniki badań doświadczalnych” gdyż wyniki badań zawarte w tym rozdziale powinny zostać zaprezentowane w rozdziale 5 pt. „Analiza uzyskanych wyników badań doświadczalnych” str. 53.
Według recenzenta Rozdział 5.1.1 pt. „Zakres wyników” oraz rozdział pt. „Podstawy parametryzacji materiału reaktywnego” powinien być przedstawiony w rozdziale pt. „Metodyka i zakres badań”,
- Str. 65 - Autorka opisuje objaśnienie do wzoru, że C_t to stężenie po czasie kontaktu – w tym miejscu powinna być przedstawiona jednostka [mg/dm^3], a nie na końcu. Ponadto po $t=24, 48, 72, 144$ powinno być „h”,
- Str. 77, linia 17,18 – brak nawiasu,
- Str. 78, linia 10, powinno być „przy stężeniach” a nie „rzy stężeniach”,
- Str. 80, Rozdział 6 „Zagadnienia pomocne w tworzeniu własnego modelu matematycznego” wg recenzenta należałoby umieścić w części przeglądu literatury rozprawy,
- Str. 81, linia 5 – zamiast „mówiąca” powinno być „mówiącą”,
- Str. 82, Rozdział 6.1 „Ogólna charakterystyka modeli matematycznych” wg recenzenta należałoby umieścić w części przeglądu literatury rozprawy,
- Str. 88, Rozdział 7 „Identyfikacja modelu” wg recenzenta należałoby umieścić w części przeglądu literatury rozprawy,

- Str. 164, w spisie literatury, nr 205, w nazwie czasopisma brakuje wyrazu „and”, powinno być *Microporous and Mesoporous Materials*

Recenzent pragnie również podkreślić, iż przedstawione w recenzji zastrzeżenia nie mają wpływu na pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Greli, która wiele wnosi w obszar dyscypliny naukowej jaką jest inżynieria środowiska. Wymaga to jednak dokonania w niej poprawek, ponieważ wartość tekstu obniżają usterki natury redakcyjnej, których usunięcie uważam za niezbędne przed opublikowaniem pracy.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

W badaniach, które przeprowadzono na potrzeby recenzowanej rozprawy doktorskiej wykorzystano zmodyfikowane materiały reaktywne do usuwania fosforanów z wód drenarskich. Użyte surowce naturalne w postaci tufu filipowickiego i metakaolinu przekształcono w materiały reaktywne zawierające w swoim składzie materiały zeolitowe. Wielkość i wartość powierzchni właściwej przyjęto jak wskaźnik decydujący o wyborze ostatecznie wybranej metody syntezy (synteza metodą fuzji oraz metoda niskotemperaturowa). Otrzymane materiały zmodyfikowano za pomocą roztworów wodorotlenków wapnia o różnym stężeniu. Eksperymenty usuwania fosforanów wykonano stosując metodę statyczną, w układzie zamkniętym z wykorzystaniem trzech dawek zmodyfikowanego materiału reaktywnego (CATF-tuf filipowicki po syntezie metodą fuzji modyfikowany 0,25 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$), trzech stężeń roztworów fosforanów: około 1,0; 3,2 i 7,0 mg/dm³, trzech odczynów pH roztworów fosforanów 6,0; 7,0; 8,0 i siedmiu czasów kontaktu: 1,4,12, 24, 48, 72, 144 godzin. Dla drugiego zmodyfikowanego materiału reaktywnego (CaMN-metakaolin po syntezie niskotemperaturowej modyfikowany 0,25 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$) zrealizowano serie badań stosując roztwory o odczynie pH=7, te same stężenia, dawki i czasu kontaktu.

Bardzo cenna jest zrealizowana przez Doktorantkę analiza wpływu pH = 6; 7; 8 na wyniki stężeń fosforanów uzyskanych w zależności od czasu kontaktu materiału z roztworem. Celem tej analizy był potencjalna eliminacja pH jako czynnika wpływającego na skuteczność usuwania fosforanów. Aby obliczyć rozrzut wyników pomiarowych w zależności od początkowej wartości pH roztworu przyjętego do analizy obliczono bezwzględny błąd procentowy (BBP) każdego z pomiarów. Imponująca jest uzyskana liczba wyników 567, która dała podstawę do eliminacji pH jako czynnika mającego wpływ na stężenie końcowe. Wyniki eksperymentów zostały wykorzystane

do budowy i wyboru uproszczonej postaci modelu opisującego usuwanie fosforanów przez zmodyfikowane wodorotlenkiem wapnia materiały reaktywne. Ta część dysertacji stanowi istotny element nowości naukowej i zasługuje na wysoką ocenę. Sprostanie tym zadaniom wymagało od Autorki nie tylko bardzo dużego nakładu pracy wraz z ogromną starannością i dokładnością, ale przede wszystkim sporej wiedzy koniecznej dla odpowiedniego i optymalnego doboru modelu spośród trzech, w celu uzyskania wyników o jak największej jakości. Zmierzone wartości stężeń fosforanów zależały od kilku czynników, dlatego do poszukiwania parametrów modeli Autorka wykorzystwała metodę regresji wielokrotnej oraz własną metodę autorską.

Eksperymenty zostały opisane bardzo przejrzysto i klarownie, umożliwiając dokładne śledzenie kolejnych etapów badań i uzyskiwane postępy. Metodyka badań przedstawionych w części eksperymentalnej jest opisana wnikliwie i pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Zdaniem recenzenta zakres badań i metodyka badawcza zostały dobrane we właściwy sposób i w pełni spełniają wymagania stawiane badaniom będących podstawą rozpraw doktorskich.

Doktorantka włożyła w wykonanie rozprawy wiele trudu. Zgromadziła bardzo duży materiał eksperymentalny, co wymagało wiele cierpliwości, dokładności i wiedzy. Wykazała się umiejętnością swobodnego posługiwania się takimi technikami instrumentalnymi jak metoda niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, rentgenowska analiza fazowa (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), metoda fluorescencji rentgenowskiej (WD-WRF).

Po analizie treści lektury przedstawionej do recenzji pracy pod względem merytorycznym nasuwa mi się kilka uwag i komentarzy, które powinny być wyjaśnione podczas publicznej obrony:

- Str. 54, Rozdział 5.1.1. "Zakres wyników" - niezrozumiałe jest dla recenzenta dlaczego Autorka do usuwania fosforanów stosując metodę statyczną przez zmodyfikowany materiał reaktywnego CaMN zastosowała tylko roztwory o odczynie pH=7, a w przypadku CaTF roztwory o pH=6,0; 7,0 oraz 8,0,
- Str. 56, skład mineralny próbek powinien być dokładniej udokumentowany poprzez wartości odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} ,
- Str. 61, rys. 5.3.a, c, Autorka przedstawia zbyt ogólny opis morfologii próbek „.....ziarna tufu są niewielkie”. Z mikrofotografii skaningowych można odczytać wielkości ziaren,

- Str. 63, Autorka stwierdza „*iż morfologia produktów syntezy znacznie różniła się od morfologii próbek TF i MN*”. Recenzent czuje niedosyt w opisie morfologii próbek tufu po syntezie niskotemperaturowej oraz metakaolinu po syntezie metodą fuzji skoro istnieją tak znaczne różnice,
- Str. 65, Rozdz. 5.3.1. – dlaczego w eksperymentach oceny skuteczności usuwania fosforanów przez CaTF i CaMN zastosowano tylko stężenia około 1,0 i 7,0 mg/dm³ skoro w rozdziale 4. Metodyka, zakres i wyniki badań doświadczalnych Autorka przedstawia, że badania „*oparto na roztworach o stężeniach fosforanów charakterystycznych dla wód drenarskich (około 1,0 mg/dm³, 3,2 mg/dm³ oraz 7,0 mg/dm³).*”
- Czym podyktowany był wybór tufu filipowickiego jako surowca do syntezy zeolitów?
- Proszę o rozwinięcie zagadnienia dotyczącego możliwości zastosowania zmodyfikowanych materiałów reaktywnych jako dodatku do nawozów?
- Czy Autorka rozważa możliwość utylizacji przepracowanych (zużytych) materiałów reaktywnych, jeśli tak, to w jakim kierunku?

Podsumowanie

Uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Greli jest rozprawą bardzo wartościową i stanowi bardzo cenny wkład zarówno do fizykochemii procesów sorpcyjnych jak i do technologii wytwarzania zmodyfikowanych materiałów reaktywnych.

Wyniki badań realizowanych w ramach wykonanego harmonogramu pracy doktorskiej mają również istotny aspekt użytkarny, ponieważ relatywnie tanie materiały reaktywne o wymaganych właściwościach użytkowych niewątpliwie znajdą szerokie praktyczne zastosowanie. Autorka pracy wykazała się dobrą znajomością tematyki, właściwym doбором metod badawczych i opanowaniem metodyki badawczej oraz właściwą interpretacją wyników badań.

Reasumując z całym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Greli zatytułowana: „Badanie zdolności usuwania fosforanów z wód drenarskich z zastosowaniem materiałów reaktywnych” spełnia wymogi stawiane tego typu pracom doktorskim zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym

w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669) z dnia 30 sierpnia 2018 r., a także Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) i w związku z tym zwracam się z uprzejmą prośbą do Wysokiej Rady Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Greli do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 12.08.2019
Małgorzata Fraszyńska