

Abstract

The increase in food production increases the demand for the use of fertilizers, including phosphorus fertilizers. Phosphate and apatite resources are non-renewable, it is estimated that the economically viable phosphorus deposits can be used up in 60 to 240 years. Phosphorus is dispersed into the environment in every link of the human food chain, causing one of the greatest threats to surface waters, which is their accelerated eutrophication.

The negative effects of excessive consumption and dispersion of phosphorus can be reduced by recycling it from liquid waste, e.g. from municipal wastewater and its treatment products. The adsorption process can be used to obtain phosphorus in the water phase. This process, carried out from multi-component solutions, such as municipal wastewater, may involve adsorption of other often undesirable components, e.g. toxic metals. Adsorption is a cheap and effective method that allows the reuse of the adsorbent together with adsorbed phosphorus, e.g. in plant production. Such an adsorbent should have adsorption selectivity and biodegradability. These requirements are met by alginate adsorbents, e.g. innovative alginate matrices cross-linked with iron (III) ions (Alg / Fe).

The aim of the research was to evaluate the effect of activation with iron ions of tobermorite on the adsorption of phosphate ions in the aqueous environment and to investigate the adsorption of these ions and toxic metal ions: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on the Alg/Fe matrices from the leachate generated during sludge dewatering (WO).

In multi-component systems, the competitiveness of adsorption was assessed, the kinetics of adsorption and the isotherms of this process were determined in various water systems enriched with phosphate ions and metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} . The next aim was preliminary research on the possibility of agricultural use of Alg/Fe matrices enriched with phosphate ions from WO (Alg/Fe/P).

The effect of the Alg/Fe/P fertilizer preparation on the growth and chemical composition of a model plant of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam. cv. Turtetra) was investigated in comparison with mineral fertilization (superphosphate). A two-factor pot experiment was carried out, the phosphorus dose was the first-order factor, and the type of phosphorus fertilizer was the second-order factor. The first cut was carried out after 8 weeks, and the next two after six weeks. Selected morphological features (leaf and stem length, leaf width) and yield (fresh and dry weight) of the harvested plants were measured, and selected micro and macronutrients in the plant and in the soil were determined.

24.11.2021r.

Krzysztof Pawełek

The conducted studies have shown that phosphate ions show comparable sorption affinity to zeolite inactivated and activated with iron. Activation of zeolite with iron increased its sorption capacity by 25% and at the same time decreased its adsorption strength. The Alg/Fe adsorbent showed the highest sorption capacity to Cu^{2+} ion. The Alg/Fe adsorbent in WO showed the highest sorption capacity to Cu^{2+} ions, it was almost twice as large as compared to the adsorption of other tested metals. WO components increased the adsorption of metal ions.

The exception was Pb^{2+} ions, which competed with the components of this water, leading to a fourfold reduction in adsorption compared to the process carried out in distilled water enriched with adsorbed metal ions. The study of the competitiveness of phosphate and metal adsorption by Alg/Fe showed that the adsorption of phosphates in distilled water enriched in phosphates and metal ions (WD_PM) was more effective compared to the adsorption from a solution of these ions prepared in seepage water (WO_PM). The addition of metals activated the adsorption of phosphate ions, as evidenced by a significantly higher value of adsorption in WD_PM compared to adsorption from distilled water enriched only in phosphate ions (WD_P).

The phosphate adsorption on Alg/Fe in WO_PM was significantly lower compared to the adsorption in the effluent with only phosphate ions (WO_P). The affinity of metal ions for Alg/Fe matrices was as follows: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in WD_PM and $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in WO_PM.

Fertilization with mineral fertilizer and Alg/Fe/P preparation gave similar yields of Italian ryegrass and similar macro- and micronutrient in the plant and in the soil. Plants fertilized with Alg/Fe/P had a higher level of Fe^{2+} and Cu^{2+} content. Due to the fact that Alg/Fe matrices also adsorb heavy metals, it is recommended to use them for sorption of phosphates from solutions containing very small amounts of toxic metals, e.g. municipal sewage from an unindustrialized area.

The carried out research follows the global trend of sustainable development. The obtained results indicate the possibility of using alginate matrices cross-linked with iron(III) ions for the treatment of effluent of sewage sludge and as a fertilizer preparation in plant breeding. It also seems necessary to continue research on the use of this adsorbent for phosphorus recycling in the natural environment.

24.11.2021r.

Krzysztof Paweł

Streszczenie

Wzrost produkcji żywności zwiększa zapotrzebowanie na stosowanie nawozów, w tym nawozów fosforowych. Zasoby fosforytów i apatytów są nieodnawialne, szacuje się, że ekonomicznie opłacalne złoża fosforu mogą zostać wyczerpania w ciągu 60 - 240 lat. Fosfor jest rozpraszany do środowiska w każdym ogniwie łańcucha pokarmowego człowieka powodując jedno z największych zagrożeń wód powierzchniowych jakim jest ich przyspieszona eutrofizacja.

Negatywne skutki nadmiernego wyczerpywania i rozpraszania fosforu można ograniczyć poprzez jego recykling z ciekłych odpadów np. z ścieków komunalnych i produktów ich przetwarzania. Do pozyskania fosforu w fazie wodnej można wykorzystać proces adsorpcji. Proces ten prowadzony z roztworów wieloskładnikowych, jakimi są ścieki komunalne może wiązać się z adsorpcją innych często niepożądanych składników np. metali toksycznych. Adsorpcja jest tanią i efektywną metodą, która pozwala na powtórne wykorzystanie adsorbentu wraz z zaadsorbowanym fosforem np. w produkcji roślinnej. Taki adsorbent powinien charakteryzować się selektywnością adsorpcji i biodegradowalnością. Wymagania te spełniają adsorbenty alginianowe np. innowacyjne adsorbenty alginianowe sieciowane jonami żelaza(III) (Alg/Fe).

Celem badań była ocena wpływu aktywacji jonami żelaza tobermorytu na adsorpcję jonów fosforanowych w środowisku wodnym oraz zbadanie adsorpcji tych jonów i jonów metali toksycznych: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} na adsorbencie Alg/Fe w odciekach powstających podczas odwadniania osadu ściekowego (WO). W układach wieloskładnikowych oceniono konkurencyjność adsorpcji, badano kinetykę adsorpcji i wyznaczano izotermę tego procesu w różnych układach wodnych wzbogaconych w jony fosforanowe i jony metali: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} . Następnym celem były badania wstępne nad możliwością rolniczego wykorzystania adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego jonami fosforanowymi z WO (Alg/Fe/P). Badano wpływ preparatu nawozowego Alg/Fe/P na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielkokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany Turtetra w porównaniu z nawożeniem mineralnym (superfosfatem). Przeprowadzono dwuczynnikowe doświadczenie wazonowe, czynnikiem pierwszego rzędu była dawka fosforu, natomiast czynnikiem drugiego rzędu był rodzaj nawozu fosforowego. Pierwsze koszenie przeprowadzono po 8 tygodniach, a dwa kolejne po sześciu. Zmierzono wybrane cechy morfologiczne (długości liścia i łodygi, szerokości liścia) i plon (świeżą i suchą masę) zebranych roślin oraz oznaczono wybrane mikro i makroskładniki w roślinie i w glebie.

Przeprowadzone badania wykazały, że jony fosforanowe wykazują porównywalne powinowactwo sorpcyjne do zeolitu nieaktywowanego i aktywowanego żelazem. Aktywacja zeolitu

24.11.2021r.

Krzysztof Pawełek

żelazem zwiększyła jego pojemność sorpcyjną o 25% i jednocześnie zmniejszyła siłę jego adsorpcji. Adsorbent Alg/Fe w WO wykazał największą pojemność sorpcyjną do jonów Cu^{2+} , była ona prawie dwukrotnie większa w porównaniu do adsorpcji pozostałych badanych metali. Składniki WO zwiększały adsorpcję jonów metali. Wyjątkiem były jony Pb^{2+} , które konkurowały ze składnikami tej wody, prowadząc do czterokrotnego zmniejszenia adsorpcji w porównaniu z procesem prowadzonym w wodzie destylowanej wzbogaconej w adsorbowane jony metali. Badanie konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych i metali przez Alg/Fe wykazało, że adsorpcja jonów fosforanowych w wodzie destylowanej wzbogaconej w jony fosforanowe i jony metali (WD_PM) była efektywniejsza w porównaniu z adsorpcją z roztworu tych jonów przygotowanych w WO (WO_PM). Dodatek metali aktywował adsorpcję jonów fosforanowych, na co wskazuje istotnie wyższa wartość adsorpcji w WD_PM w porównaniu do adsorpcji z wody destylowanej wzbogaconej jedynie w jony fosforanowe (WD_P). Adsorpcja jonów fosforanowych na Alg/Fe w WO_PM była znacznie mniejsza w porównaniu z adsorpcją w odcieku z samymi jonami fosforanowymi (WO_P). Powinowactwo jonów metali do adsorbentu Alg/Fe kształtowało się następująco $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WD_PM oraz $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WO_PM.

Nawożenie nawozem mineralnym i preparatem Alg/Fe/P dało zbliżone plony zyciicy wielokwiatowej, uzyskano także podobne zawartości makro- i mikroelementów w roślinie i w glebie. Rośliny nawożone Alg/Fe/P miały wyższy poziom zawartości Fe^{2+} i Cu^{2+} . W związku z tym, że adsorbent Alg/Fe adsorbuje również metale ciężkie zaleca się zastosowanie ich do sorpcji jonów fosforanowych z roztworów zawierających bardzo małe ilości metali toksycznych np. ze ścieków komunalnych z nieuprzedmiotowionego obszaru.

Zrealizowane badania podążają za globalnym trendem równoważnego rozwoju. Otrzymane wyniki wskazują możliwość zastosowania adsorbentu alginianowego sieciowanego jonami żelaza(III) do oczyszczania wody odciekowej z przeróbki osadu ściekowego oraz użycia jako preparatu nawozowego w hodowli roślin. Wydaje się też konieczne jest kontynuowanie badań związanych z wykorzystaniem tego adsorbentu do recyklingu fosforu w środowisku naturalnym.

24.11.2021 r.
Krzysztof Pawełek

Dr hab. inż. Jolanta Grochowska, prof. UWM

Olsztyn, 17 lutego 2022 r.

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Wydział Geoinżynierii

Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska

Katedra Inżynierii Ochrony Wód i Mikrobiologii Środowiskowej

RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Pawelca
na temat:**

**„Wiązanie fosforanów w odciekach z osadów ściekowych na sorbentach hydrożelowych
w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania”**

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pana prof. dr hab. inż. Arkadiusza Telesińskiego Dziekana Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (WKŚiR-RD RiO/10/2022) z prośbą o przygotowanie oceny wspomnianej wyżej pracy, z dnia 10 stycznia 2022 r.

Promotorem rozprawy doktorskiej jest Pani dr hab. inż. Hanna Siwek, prof. ZUT. Rozprawa mieści się w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

2. Podstawowe informacje o ocenianej rozprawie doktorskiej

Mgr inż. Krzysztof Pawelec przedstawił pracę doktorską zatytułowaną „Wiązanie fosforanów w odciekach z osadów ściekowych na sorbentach hydrożelowych w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania” w formie cyklu pięciu artykułów naukowych. Cztery artykuły opublikowano w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, posiadających współczynnik wpływu (*Impact factor*) od 0,399 do 4,411, a jeden artykuł o charakterze przeglądowym jest rozdziałem w monografii o zasięgu krajowym. Są to następujące artykuły naukowe:

Publikacja 1. Siwek H., **Pawelec K.**, Włodarczyk M., 2017. Adsorption of phosphates on zeolite adsorbents in aquatic environment. *Przemysł Chemiczny* 96(8): 1801-1804, DOI: 10.15199/62.2017.8.41, (*IF*: 0,399, MNiSW: 15 pkt.);

Publikacja 2. Siwek H., **Pawelec K.**, Włodarczyk M., 2019. Use of alginate matrices crosslinked with iron(III) ions for removal of heavy metal ions from sewage. *Przemysł Chemiczny* 98(1): 129-132, DOI: 10.15199/62.2019.1.21, (IF: 0,485, MNiSW: 40 pkt.);

Publikacja 3. Siwek H., **Pawelec K.**, 2020. Competitive Interaction of Phosphate with Selected Toxic Metals Ions in the Adsorption from Effluent of Sewage Sludge by Iron/Alginate Beads. *Molecules* 25(17), 3962: 1-14, <https://doi.org/10.3390/molecules25173962-31> Aug 2020, (IF: 4,411, MNiSW: 100);

Publikacja 4. **Pawelec K.**, Siwek H., Włodarczyk M., Kitzczak T., 2021. Fertilization with Municipal Wastewater Phosphorus Adsorbed to Alginate Beads: Results from a Pot Experiment with Italian Ryegrass. *Agronomy* 11, 2142: 1-13, <https://doi.org/10.3390/agronomy11112142> (IF: 3,417, MNiSW: 100 pkt.);

Publikacja 5. **Pawelec K.**, 2021. Phosphorus dispersion is a growing environmental hazard. *Badania I Rozwój Młodych Naukowców w Polsce – Ochrona Środowiska*. Pod red. Dr inż. Jędrzej Nyckowiak, (IF: 0, MNiSW: 5 pkt.).

Wymienione wyżej artykuły zostały uzupełnione o wprowadzenie do tematu rozprawy doktorskiej, sformułowanie celu i zakresu pracy, omówienie metodyki, wyników badań, podsumowanie i wnioski oraz spis literatury.

Doktorant przedstawił również oświadczenia współautorów publikacji o ich wkładzie w powstanie artykułów naukowych zaliczonych do cyklu. Udział procentowy mgr inż. Krzysztofa Pawelca w przygotowaniu poszczególnych publikacji wynosił od 40% do 50%. Artykuł o charakterze przeglądowym jest publikacją jednoautorską (100%). Rozprawa doktorska jest w mojej opinii kompletna, a jej układ uważam za prawidłowy.

Mając na uwadze liczbę artykułów, przypisanie czasopism, w których zostały opublikowane artykuły do dyscyplin oraz ich punktację zgodną z Załącznikiem do Komunikatu Ministra Edukacji i Nauki w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r., poz. 85 z późn. zm.)

3. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

W mojej opinii podjęty przez mgr inż. Krzysztofa Pawelca temat badawczy doskonale wpisuje się w globalny trend zrównoważonego rozwoju. W sytuacji nasilonej antropopresji dąży się do opracowania technologii umożliwiających odzysk różnorodnych substancji, których złoża są na wyczerpaniu. Według Komisji Europejskiej naturalne pokłady fosforu takie jak fosforyty czy apatyty zalicza się do surowców krytycznych, czyli o wysokim znaczeniu dla

gospodarki i wysokim ryzyku związanym z ich podażą. Ma to związek z globalnym wzrostem ludności i intensyfikacją produkcji żywności. Dążenie do uzyskania wysokich plonów roślin wiąże się ze stosowaniem zwiększonej ilości nawozów, w tym nawozów fosforowych, przy produkcji których zużywane jest około 90% naturalnych surowców przemysłowych fosforu. Należy też zwrócić uwagę, że w trakcie wytwarzania nawozów fosforowych powstają tony odpadów i zwałowisk, co powoduje rozpraszanie w środowisku tego cennego pierwiastka już na etapie produkcji. Rozproszony w środowisku fosfor może gromadzić się w glebie lub w osadach dennych jezior, skąd w pewnych warunkach (brak tlenu przy dnie, niski potencjał redox) może być uwalniany i wtórnie zanieczyszczać wodę. Stałe wydobywanie kończących się już paliw kopalnych czy surowców naturalnych zmusza do stosowania recydingu, który jest nieodłącznym elementem gospodarki obiegu zamkniętego. Jednym z rozwiązań technologicznych jest odzyskiwanie fosforu rozproszonego w środowisku poprzez wykorzystanie innowacyjnych i ekonomicznie opłacalnych adsorbentów zarówno pochodzenia naturalnego, jak też będących materiałami odpadowymi w przemyśle czy rolnictwie. Podjęcie tego tematu pozwala zapłacić lukę w badaniach nad odzyskiem fosforanów z roztworów wieloskładnikowych w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania.

Mgr inż. Krzysztof Pawelec postawił sobie trzy cele badawcze. Pierwszy z nich to określenie przydatności wybranych adsorbentów (tobermoryt – TbN, tobermoryt aktywowany jonami żelaza(III) – Tb/Fe oraz adsorbent alginianowy żelowany chlorkiem żelaza(III) – Alg/Fe) do usuwania jonów fosforanowych z ciekłych produktów przetwarzania ścieków. Kolejnym celem było zbadanie konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych z wybranymi metalami toksycznymi, które mogą znajdować się w ciekłych produktach przetwarzania ścieków i wykazywać wysokie powinowactwo sorpcyjne do badanego adsorbentu. Ostatnim celem było przeprowadzenie wstępnych badań aplikacyjnych nad możliwością zastosowania wzbogaconego w fosfor adsorbentu Alg/Fe jako preparatu nawozowego. Postawione cele Doktorant realizował prowadząc badania, których wyniki przedstawił w cyklu publikacji.

Badania nad wpływem aktywacji tobermorytu żelazem(III) na adsorpcję jonów fosforanowych wykazały, że jony fosforanowe wykazują porównywalne powinowactwo sorpcyjne do nieaktywowanego jak i aktywowanego żelazem adsorbentu zeolitowego tobermorytu (Publikacja 1). Aktywacja tobermorytu żelazem(III) zwiększyła jego pojemność sorpcyjną względem jonów fosforanowych, ale zmniejszyła siłę adsorpcji. Ze względu na stosunkowo małe powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do aktywowanego żelazem(III) tobermorytu zbadano możliwości zastosowania innowacyjnego sorbentu alginianowego sieciowanego jonami żelaza(III) (Alg/Fe) (Publikacja 2). Wcześniejsze badania

prorowadzone w Pracowni Chemii Ogólnej i Analizy Środowiska Katedry Bioinżynierii Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie wykazały duże powinowactwo sorpcyjne jonów fosforowych do wspomnianego adsorbentu. Adsorpcja fosforanów zachodziła w szerokim zakresie temperatur i odczynu. Ze względu na obecność dużej ilości grup karboksylowych w alginianach charakteryzują się one naturalnym powinowactwem do kationów metali. Stąd istotne było przeprowadzenie badań izoterm adsorpcji Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} na adsorbencie Alg/Fe. W celu sprawdzenia konkurencyjności elementów wchodzących w skład wody odciekowej badano adsorpcję z roztworów metali przygotowanych w wodzie odciekowej i w wodzie destylowanej. Adsorbent alginianowy sieciowany jonami żelaza(III) adsorbował w środowisku wodnym jony wszystkich badanych metali toksycznych. Lepsze usuwanie jonów zachodziło w próbkach przygotowanych z wody odciekowej. Badania w układach zawierających jeden jon metalu potwierdziły powinowactwo sorpcyjne jonów Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} do adsorbentu Alg/Fe. Ponieważ ścieki są mieszaniną wielu zanieczyszczeń to rzeczywiste warunki adsorpcji odzwierciedlają badania prowadzone w układach wieloskładnikowych (Publikacja 3). Szczególnie adsorpcja jonów metali ciężkich w układach wieloskładnikowych została uznana za proces silnego antagonistycznego usuwania, w którym właściwości i stężenia związków wpływają na wydajność adsorbentu. Ocenę potencjału nawozowego adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego w fosfor w procesie adsorpcji z filtratu pochodzącego z przeróbki osadu ściekowego (Alg/Fe/P) przedstawiono w Pracy 4. Eksperyment wazonowy wykazał, że zarówno nawożenie nawozem mineralnym jak i adsorbentem alginianowym sieciowanym jonami żelaza(III) wzbogaconymi w fosfor w procesie adsorpcji z wody odciekowej daje zbliżone plony życicy wielokwiatowej. Rośliny nawożone preparatem alginianowym charakteryzowały się podwyższoną zawartością żelaza i miedzi. Adsorbent alginianowy Alg/Fe adsorbuje obok jonów fosforanowych także metale toksyczne, dlatego może być stosowany do recyklingu P tylko z wodnych produktów przeróbki ścieków pochodzących z aglomeracji położonych na terenach nieuprzemysłowionych.

Uzyskane w wyniki badań jednoznacznie potwierdziły przypuszczenie o możliwości zastosowania adsorbentu alginianowego sieciowanego jonami żelaza(III) do odzyskiwania fosforu z ciekłych produktów przeróbki ścieków i ponowne jego użycie w hodowli roślin.

Dostępne dane literaturowe wskazują, że w sytuacji ograniczonych źródeł fosforu konieczne jest ograniczenie źródeł konwencjonalnych na rzecz alternatywnych takich jak recykling P poprzez odzysk tego pierwiastka z zanieczyszczonych wód np. wytwarzanych w procesie przeróbki ścieków (Publikacja 5).

4. Ocena formalna pracy

Praca jest bardzo dobrze przygotowana pod względem formalnym. Język zarówno w cyklu publikacji, jak i w opisie będącym wprowadzeniem do tego cyklu, charakteryzuje się zwięzłością i wysokim poziomem naukowym. Prowadzony przez Doktoranta wywód jest logiczny i poparty konkretnymi danymi. Doktorant skorzystał z ponad 60 źródeł literaturowych, z czego 59% stanowiły artykuły o zasięgu międzynarodowym, w większości opublikowane w ciągu ostatnich 10 lat. W mojej opinii dobór źródeł literaturowych jest trafny, wystarczający i odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy na temat wykorzystania biodegradowalnych i naturalnych adsorbentów do pozyskiwania jonów fosforanowych z fazy wodnej i ponownego użycia ich jako środka nawozowego w produkcji roślinnej.

Doktorant wykazał się odpowiednią wiedzą teoretyczną oraz posiadaniem umiejętności samodzielnego prowadzenia eksperymentu naukowego i prawidłowego interpretowania wyników. Stwierdzam, że na podstawie przeprowadzonych eksperymentów oraz ich wyników potwierdzonych publikacjami w wysokopunktowanych czasopismach naukowych, potwierdzona została słuszność postawionych na wstępie hipotez badawczych.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca zawiera wiele elementów nowości oraz odpowiedni dorobek naukowy obejmujący cykl pięciu publikacji i spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r., poz. 85 z późn. zm.) dlatego wnioskuję do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pana mgr inż. Krzysztofa Pawelca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

5. Uwagi do rozprawy doktorskiej

Jak już wcześniej wspominałam, rozprawę doktorską Pana mgr inż. Krzysztofa Pawelca oceniam bardzo wysoko. Z uwagi na to, że prace opublikowane są w dobrych czasopismach trudno o uwagi krytyczne. Zwróciłam jednak uwagę, że w wykazie skrótów i oznaczeń wprowadzono skrót WD – woda destylowana, a w treści publikacji nr 1 Doktorant posługuje się skrótem DW. Chciałabym przedstawić także kilka uwag o charakterze dyskusyjnym.

W pracach nad sorpcją fosforanów (Publikacja 1) izotermy adsorpcji wyznaczono w temperaturze 20 °C w roztworach o zawartości jonów fosforanowych 1, 2, 4, 10, 20, 40, 80 mg/dm³. Dlaczego wybrano takie stężenia początkowe fosforanów w badanych roztworach? Z jakich względów nie przeprowadzono badań nad usuwaniem fosforanów z roztworów

o stężeniach poniżej 1 mg PO₄/dm³ ? Czy badany adsorbent alginianowy sieciowany jonami żelaza(III) - Alg/Fe może mieć zastosowanie w sorbowaniu fosforanów z wód silnie zeutrofizowanych zbiorników wodnych ?

Proszę, żeby Doktorant odniósł się na publicznej obronie do uwag dyskusyjnych.

6. Podsumowanie i wnioski

Badania wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej prezentują wysoki poziom naukowy i znacznie poszerzają stan wiedzy, wnosząc istotny wkład w dyscyplinę inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Rozprawa doktorska zawiera oryginalne osiągnięcia naukowe o dużym znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym. Sposób realizacji postawionych założeń badawczych, zastosowana metodologia oraz interpretacja wyników badań cechuje wysoki poziom merytoryczny i zostały one opublikowane w dobrych czasopismach naukowych, dlatego wnioskuję do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o **wyróżnienie rozprawy doktorskiej** mgr inż. Krzysztofa Pawelca.


dr hab. inż. Jolanta Grochowska, prof. UWM
Olsztyn, 17 lutego 2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Krzysztofa Pawelca

**pt. „Wiązanie fosforanów w odciekach z osadów ściekowych na sorbentach
hydrożelowych w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania”**

1. Wstęp

Przekazana mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Krzysztofa Pawelca została wykonana na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W tym zakresie podjęta została uchwała nr 113 Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego z dnia 23 września 2019 roku. Uchwała ta uwzględnia art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) w sprawie określenia sposobu postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w macierzystej Uczelni. Promotorem rozprawy jest Pani dr hab. inż. Hanna Siwek, prof. ZUT. Rozprawa doktorska została przekazana do dalszego postępowania kwalifikacyjnego, przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk rolniczych, dyscyplinie **ochrona i kształtowanie Środowiska**.

2. Dorobek naukowy Doktoranta

Rozprawę doktorską mgr. inż. Krzysztofa Pawelca stanowią opublikowane i powiązane tematycznie artykuły naukowe, z których dwa artykuły zamieszczono w czasopiśmie *Przemysł chemiczny* (2017 i 2019), kolejny w czasopiśmie *Molecules* (2020) oraz w *Agronomy* (2021). Według listy MNiSW, zgodnie z rokiem ukazania się pracy, wnoszą one 255 pkt oraz 8,712 Impact Factor (IF) według bazy Journal Citation Reports (JCR) z danego roku wydania. Recenzent wysoko ocenia publikacje w wymienionych czasopismach. Tym niemniej wyraża swoją prywatną opinię dotyczącą zaniżonej aktualnie 40. punktowej

Przemysłu chemicznego (wg MNiSW). Czasopismo to jest bardzo dobrze oceniane w środowisku naukowym i winno otrzymać minimalną punktację na poziomie 70 pkt. Doktorant zamieszcza również, jako uzupełnienie dorobku naukowego publikację za 5 pkt. w *Ochronie Środowiska* pod redakcją dr inż. Jędrzeja Nyckowiaka w ramach *Badania i Rozwoju Młodych Naukowców w Polsce*. To również świadczy o wykazaniu się Doktoranta dorobkiem naukowym, w szerszym gronie młodych specjalistów. Aktywność naukową Doktoranta uzupełniają pozostałe 4 artykuły naukowe (2017) z których można wyróżnić poświęcone zagadnieniom ochrony i rekultywacji jezior. Udział Doktoranta w opracowaniach naukowych załączonych do rozprawy doktorskiej stanowi ponad 50%.

3. Analiza dorobku naukowego Doktoranta

Procesy usuwania ze ścieków a następnie wykorzystania związków fosforu w tym fosforanów, jako substytutu nawozów mineralnych, są przedmiotem badań wielu zespołów naukowych w Polsce oraz na świecie. Doktorant trafnie dobiera z tego zakresu literaturę naukową, zgromadzoną w rozdziale poświęconym przeglądowi literatury (rozdz. 1). Podkreśla tu zjawisko nagromadzenia fosforu w glebie oraz osadach dennych ekosystemów wodnych, prowadzące do ich eutrofizacji. Powoduje to ograniczenie bioróżnorodności oraz wypłykania i zarastania zbiorników wodnych. Ilości związków fosforu obecnego w niektórych rodzajach ścieków, na etapie ich oczyszczania, mogą wynosić około 600 mg/dm^3 . Nie jest to jedyne zagrożenie dla środowiska wodnego. Równolegle z tymi zanieczyszczeniami obserwuje się często w tym środowisku obecność metali ciężkich w tym szczególnie toksycznych związków: Pb, Cd i Cr. Jedną z metod usuwania fosforu ze środowiska wodnego Doktorant wskazuje na znaną metodę strącania struwitu ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) z pomocą chlorku magnezu lub wodorotlenku magnezu. Metoda ta w środowisku ścieków jest ograniczona poprzez obecność innych metali dwuwartościowych. Tym samym bardzo trafnie Doktorant zwraca uwagę na możliwości odzyskiwania fosforu na drodze adsorpcji poprzez wykorzystanie, jako adsorbentów, związków żelaza na glinokrzemianie - alofanie. Mając na uwadze zwiększenie selektywności i wielkości adsorpcji jonów fosforanowych modyfikuje glinokrzemiany, wbudowując w ich strukturę jony metali dwu i trzywartościowych. Zdecydowane zwiększenie wydajności sorpcyjnych tych minerałów (zeolitów) można zwiększyć modyfikując je solami glinu. Innymi adsorbentami jonów fosforanowych w środowisku wodnym mogą być adsorbenty alginianowe. Alginian sodu to naturalny, biodegradowalny polisacharyd otrzymywany z glonów, głównie

brunatnic. Cząsteczki alginianu tworzą kopolimer zbudowany z reszt kwasu β -D-mannuronowego i α -L-guluronowego, połączonego wiązaniami glikozydowymi. Tworzą one wówczas elastyczne i miękkie lub sztywne żele. Zawierają one grupy karboksylowe a tym samym wykazują duże powinowactwo do kationów metali w tym żelaza (III) a też do jonów fosforanowych. Reakcja ta zachodzi w szerokim zakresie pH (od 4 do 10) oraz w zmiennych warunkach redox. Doktorant wskazuje na bardzo duże możliwości sorbowania metali ciężkich w przypadku gdy alginiany są sieciowane chlorkiem wapnia. Właściwości adsorpcyjne alginianów Doktorant wykorzystuje praktycznie, prowadząc badania w zakresie usuwania fosforu ze środowiska wodnego. Tym samym formułuje cel i zakres rozprawy doktorskiej uwypuklając takie elementy jak:

- Określenie przydatności wybranych adsorbentów do usuwania jonów fosforanowych z ciekłych produktów przetwarzania ścieków.
- Badania wpływu aktywacji jonami żelaza(III) tobermorytu na powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do otrzymanego adsorbentu w tym alginianowym żelowanym chlorkiem żelaza (III) (Alg/Fe).
- Badania konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych z wybranymi metalami toksycznymi.
- Przeprowadzenie wstępnych badań aplikacyjnych nad możliwością zastosowania wzbogaconego w fosfor adsorbentu Alg/Fe, jako preparatu nawozowego poprzez ocenę jego wpływu na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielokwiatowej, odmiany Turtetra w porównaniu ze zróżnicowanym nawożeniem mineralnym w warunkach doświadczenia wazonowego.

Wymienione cele odpowiadają poszczególnym etapom badań laboratoryjnych. Pierwszy etap badań pozwolił na analizę kinetyki procesu z uwzględnieniem czasu, po którym ustala się stan równowagi, opisany optymalnym modelem izotermi dla którego wyznaczono jej parametry. Wyniki badań drugiego etapu dotyczyły adsorpcji jonów metali w układzie Alg/Fe i zostały również opisane modelem kinetycznym i modelem izotermi adsorpcji. Wyniki badań z trzeciego etapu pozwoliły na wyznaczenie parametrów adsorpcji jonów fosforanowych. Czwarty etap badań poszerzono o wykorzystanie adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego o jony fosforanowe, pochodzące z odcieków z prasy osadów ściekowych jako preparatu nawozowego Alg/Fe/P. Preparat ten wykorzystano w doświadczeniach wazonowych porównując wpływ nawożenia preparatem Alg/Fe/P i nawozem mineralnym na plon życicy

wielokwiatowej. Badania te wykazały, że adsorbent ten po wzbogaceniu fosforem posiada właściwości nawozowe. Doktorant w rozdziale 3. wskazuje na miejsce prowadzenia badań, rodzaje używanych adsorbentów oraz preparowanych lub rzeczywistych roztworów adsorbentu. Prezentuje również parametry jakościowe wykorzystywanej w badaniach odcieków pobranych z prasy oczyszczalni ścieków w Nowogardzie. Odcieki te wzbogacane były związkami fosforu (fosforanami) o składzie umożliwiającym dalsze badania modelowe. Wymienia tu grupę metali ciężkich oraz inne składniki badanego odcieku. W grupie tej występował również toksyczny kadm tworzący związki octanu kadmu. Drobnym komentarzem do tego związku recenzent zamieścił w posumowaniu recenzji. Jak można zauważyć Doktorant szczegółowo dalszych badań dotyczących metodyk badawczych w tym sposobu aktywacji tobermorytu, kinetyki procesów adsorpcji, sposobu wyznaczania izoterm adsorpcji, jak również niezwykle interesujących i ważkich dla całej rozprawy wykonał na podstawie doświadczeń wazonowych, które potwierdzają przyjętą hipotezę o możliwościach aplikacji preparatu alginianowego jako nawozu fosforowego. Można zauważyć, że poszczególne badania, szczególnie pozwalające na ocenę tego preparatu, wykonał korzystając z wysokosprawnej aparatury analitycznej oraz właściwych metod analitycznych w tym: spektrofotometrycznych (spektrofotometr UV/Vis) oraz metody spektrometrycznej (ASA) korzystając ze spektrometru Solar S4 z atomizacją w płomieniu acetylenowo – powietrznym. Jak już wspomniano wyniki badań kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych i wybranej grupy metali opracowany został z wykorzystaniem tzw. izoterm Langmuira – Freundlicha. Korzystał również przy obliczaniu poszczególnych parametrów z metody najmniejszych kwadratów, natomiast analizę dopasowania dla najlepszej izoterm z wykorzystaniem regresji liniowej, skorygowanej współczynnikiem determinacji R^2 . Istotność obliczonych parametrów funkcji regresji oceniana była przy zastosowaniu testu t – Studenta. W przypadku analizy wyników badań wazonowych wykorzystał dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Obliczenia te Doktorant wykonał przy użyciu programów Microsoft Excel i/lub Programu Statistica PL 13,3. przy poziomie istotności 0,05. Pozwoliło to na zdefiniowanie procesów wpływu aktywacji tobermorytu jonami żelaza (III) na kinetykę oraz wielkość adsorpcji jonów fosforanowych w środowisku wodnym. Szczegóły tych zjawisk Doktorant zamieścił w rozdziale 4, korzystając z obliczeń a też zestawionych w tabelach 3-5 izoterm adsorpcji Freundlicha, opisujących adsorpcję jonów fosforanowych na nieaktywowanym (TbN) oraz aktywowanym żelazem tobermorycie (TB/Fe) w roztworach modelowych oraz wodach naturalnych wzbogaconych jonami fosforanowymi. Adsorpcję jonów fosforanowych z odcieków pobranych z prasy osadów ściekowych wzbogaconych jonami fosforanowymi oraz

jonami metali najlepiej opisywał model Langumira. Okazało się, że w stanie równowagi, między poszczególnymi roztworami, większe powinowactwo jonów fosforanowych do adsorbentu Alg/Fe okazało się w warunkach braku poszczególnych dwu i trójwartościowych. Ciekawym rezultatem badań była ocena dawek filtratów. Badania wazonowe pozwoliły na ocenę poszczególnych dawek preparatów nawozowych: Alg/Fe/P oraz nawozu mineralnego (AF). Zależności te zostały zilustrowane w części tekstowej rozprawy, jak również w poszczególnych publikacjach autora. Nierozłącznym elementem rozprawy są kserokopie (5) wymienione przez recenzenta w rozdziale 2. Zamieszczone jest podsumowanie oraz wykaz literatury naukowej (64 pozycje) oraz streszczenie w języku polskim a też angielskim oraz wykaz skrótów i oznaczeń. Zamieszczenie tych informacji w rozprawie znacznie ułatwia wykonanie recenzji.

4. Podsumowanie

Publikacja dorobku naukowego w czasopismach naukowych pozwala na stwierdzenie, że prowadzone badania oraz uzyskane wyniki stanowią poważne osiągnięcie naukowe Doktoranta, na aktualnym rozwoju naukowym i mogą być kontynuowane w przyszłości. Imobilizacja jonów fosforanowych na matrycy żelowej, składającej się z alginianu sieciowanego, aktywowanej jonami żelaza (III) pozwala na zwiększenie zdolności sorpcyjnej w granicach 25%. Jednocześnie obserwuje się znaczący efekt usuwania z roztworów wodnych (odcieków) z osadu ściekowego, większości metali ciężkich w tym dwuwartościowych jonów kadmowych, ołowiowych, cynkowych i miedziowych. Nie ma wątpliwości, że adsorpcja tych metali jest zróżnicowana i korzystniejsza w wodzie odciekowej niż w wodzie destylowanej. Zapewne różnice te wynikają z rodzaju tworzących się połączeń metalo-organicznych a też wzajemnych interakcji. Zagadnienie to warto rozwijać w dalszych pracach. Doktorant częściowo odpowiada na te uwagi wskazując na wyraźne zmiany co ilustruje poprzez tworzenie szeregów aktywności, przykład powinowactwa testowanych układów: ciecz/adsorbent w kolejności malejącej $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ w wodzie destylowanej i w odcieku wzbogaconym w jony fosforanowe, przykładowo: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Zamiana miejscami z miedzią i ołowiem świadczy o znanym przykładzie tworzenia trwałych połączeń jonu miedziowego z jonami karboksylowymi np.: CH_3COO^- . Recenzent zastanawia się czy wzór chemiczny octanu kadmowego $(CH_3COOH)_2Cd$ pojawiający się na stronie 22 opracowania nie powinien być podany w następującej formie

$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2\text{Cd}$. Podobny zapis występuje w załączonym czasopiśmie *Molecules* str 10, którego współautorem jest Doktorant. Być może jest to substancja traktowana jako polimer, a cząsteczka octanowa traktowana jako ligand. Tym niemniej poszukując składu chemicznego tego związku u producenta (firma EUROCHEM BGD) można zauważyć wzór bezwodnika kwasu octowego jako $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Myślę, że prawidłowy zapis reakcji dehydratacji kwasu octowego (a też innych kwasów karboksylowych) powinien być następujący $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Tym samym proszę o ewentualne wyjaśnienie w trakcie obrony rozprawy. Będąc przy ewentualnych uwagach tekstowych gotów jestem poddać pod dyskusję jedno ze zdań na str. 15 rozprawy doktorskiej – wiersz 13. Autor pisze „W efekcie już na etapie produkcyjnym rozpraszane są do środowiska ogromne ilości P” (tutaj pozycja literaturowa). Proponuję (na przyszłość) używać słowa *emitowane*, *wprowadzane* itd. w miejsce *rozpraszane*. Recenzent zdaje sobie sprawę z różnorodności językowych występujących w różnych dyscyplinach naukowych, stąd nie jest to uwaga krytyczna. Praca, w opinii recenzenta, napisana jest bardzo poprawnie. Nieliczne przejęzyczenia, chochliki drukarskie itp. nie obniżają poziomu naukowego rozprawy doktorskiej.

Rozprawa posiada szereg elementów aplikacyjnych. Jednym z nich są sugestie, że nawożenie nawozem mineralnym i adsorbentem alginianowym sieciowanym jonami żelaza (III) wzbogacanym jonami fosforanowymi w procesie adsorpcji z odcieków korzystnie wpływa na plonowanie życicy wielokwiatowej, odmiany Turtetra. Badania te procentowały informacjami, przydatnymi w zakresie zanieczyszczenia gleby związkami metali w tym żelaza i miedzi. Jednocześnie uzyskano interesującą informację o pozytywnych właściwościach adsorbentu zawierającego odcieki z osadu ściekowego, wzbogaconego jonami fosforanowymi. Pytanie recenzenta „czy tylko pochodzącymi z KH_2PO_4 czy może dotyczyć innych związków fosforanowych”. Istotnym elementem badań Doktoranta było wykorzystanie właściwych metod spektrofotometrycznych (spektrofotometr UV/Vis) oraz metody spektrometrycznej (ASA). Należy zwrócić uwagę na wyniki badań kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych i wybranej grupy metali, do którego wykorzystano równania izoterm Langumira – Freundlicha. Obliczenia te Doktorant wykonał przy użyciu programów Microsoft Excel i/lub Programu Statistica PL 13,3. przy poziomie istotności 0,05. Pozwoliło to na zdefiniowanie procesów wpływu aktywacji tobermorytu jonami żelaza (III) na kinetykę oraz wielkość adsorpcji jonów fosforanowych w środowisku wodnym.

5. Wnioski końcowe

Mając na uwadze stosowne akty prawne w postaci uchwały nr 113 Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego z dnia 23 września 2019 roku, która uwzględnia art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) w sprawie określenia sposobu postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w macierzystej Uczelni stwierdzam, że: rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa Pawelca wnosi do dyscypliny naukowej *ochrona i kształtowanie środowiska* nie tylko elementy poznawcze, lecz także możliwości aplikacyjne. Doktorant w pełni zrealizował cel i zakres rozprawy doktorskiej. Na szczególną uwagę zasługuje:

- Określenie przydatności wybranych adsorbentów do usuwania jonów fosforanowych z ciekłych produktów przetwarzania ścieków.
- Badania wpływu aktywacji jonami żelaza(III) tobermorytu na powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do otrzymanego adsorbentu w tym alginianowym żelowanym chlorkiem żelaza (III) (Alg/Fe).
- Badania konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych z wybranymi metalami toksycznymi.
- Przeprowadzenie wstępnych badań aplikacyjnych nad możliwością zastosowania wzbogaconego w fosfor adsorbentu Alg/Fe, jako preparatu nawozowego poprzez ocenę jego wpływu na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielokwiatowej, odmiany Turtetra w porównaniu ze zróżnicowanym nawożeniem mineralnym w warunkach doświadczenia wazonowego.

Dorobek naukowy Doktoranta potwierdza jego wiedzę teoretyczną, a sprecyzowane tezy, cel, zakres i interpretacja wyników badań, świadczy o dojrzałości naukowej Opiniowanego. Zatem wnioskuję do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr. inż. Krzysztofa Pawelca do dalszego postępowania kwalifikacyjnego, przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk rolniczych, dyscyplinie **ochrona i kształtowanie Środowiska**.

Krzysztof Symonik

UCHWAŁA NR 75
Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 25 kwietnia 2022 r.

w sprawie nadania mgr. inż. Krzysztofowi Pawelcowi
stopnia doktora

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) uchwala się, co następuje:

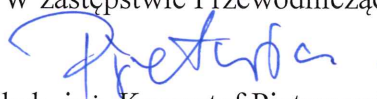
§ 1.

Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie nadaje mgr. inż. Krzysztofowi Pawelcowi stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

W zastępstwie Przewodniczącego Senatu



dr hab. inż. Krzysztof Pietrusewicz, prof. ZUT
prorektor ds. organizacji i rozwoju uczelni