

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 zapisać 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 recycling 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/dm<sup>3</sup>. 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 PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> ? 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.