

Prof. dr hab. inż. Tomasz K. Dobek
Zakład Budowy i Użytkowania Urządzeń Technicznych
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Papieża Pawła VI/3
71-459 Szczecin

Szczecin, dnia 26 maja 2019 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Anety Pytka-Woszczyło

p.t.
"Efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej "

Podstawa prawna

Podstawą opracowania recenzji jest pismo prof. dr. hab. inż. Andrzeja Marczuka Dziekana Wydziału Inżynierii Produkcji Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie nr 531/os/2019 z dnia 30.04.2019 r.

1. Formalna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa doktorska pt. *Efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej* została wykonana na Wydziale Inżynierii Produkcji Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Autorką rozprawy doktorskiej jest mgr inż. Aneta Pytka-Woszczyło, promotorem dr hab. inż. Krzysztof Józwiakowski, prof. nadzw. UP, a promotorem pomocniczym dr inż. Michał Marzec. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje 180 stron maszynopisu, 67 rycin i 36 tabel. Rozprawa podzielona jest na 6 rozdziałów w tym: Wstęp, Przegląd piśmiennictwa, Problem naukowy cel i hipotezy pracy, Zakres i metodyka badań, Wyniki badań i dyskusja, Podsumowanie i wnioski. Rozprawa zawiera również Spis treści, Spis ważniejszych oznaczeń Piśmiennictwo, Spis tabel, Spis rycin oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Zamieszczona w piśmiennictwie literatura jest bardzo bogata i zawiera 330 pozycji w tym monografie, podręczniki, poradniki, projekty, akty prawne i normy, periodyki w języku polskim i językach obcych (63 %), strony internetowe itp. Treść pracy jest zgodna z tytułem, proporcje oraz przyjęte rozdziały nie budzą zastrzeżeń, układ rozprawy i jej struktura jest właściwa i posiada logiczną kolejność rozdziałów i podrozdziałów. Opis jest na ogół klarowny, a

przemyslenia i oceny Doktorantki są formułowane i uzasadniane w sposób logiczny. Cel rozprawy doktorskiej został spełniony, a wnioski wynikają z pracy.

2. Merytoryczna ocena pracy

Nadmiar lub niedobór fosforu i jego związków w środowisku powoduje zachwianie równowagi ekologicznej wynikające ze współzależności ekosystemów. Fosfor jest powszechnie występującym w środowisku pierwiastkiem chemicznym, który odgrywa bardzo istotną rolę w prawidłowym rozwoju roślin oraz rozwoju człowieka. Niedobór fosforu w glebie może prowadzić do opóźnienia kwitnienia, obniżenia poziomu plonowania, czy nawet do obumierania roślin. Dostępność fosforu w środowisku jest zazwyczaj bardzo niewielka ze względu na jego tendencję do tworzenia nierozpuszczalnych związków z wapniem w wodzie. Jest on aplikowany roślinom w znacznych ilościach w nawozach sztucznych, stosowanych w celu zwiększenia produkcji rolniczej w intensywnym rolnictwie. Fosfor zawarty w nawozach stosowanych doglebowo z biegiem czasu może ulec tzw. uwstecznieniu do trudno rozpuszczalnych soli, nieprzyswajalnych przez rośliny. To może doprowadzić do przeżyźnienia gleb, a w konsekwencji do niekontrolowanego spływu nawozów do wód śródlądowych, powodując eutrofizację. Eutrofizacja zatem wynika z ingerencji człowieka w środowisko naturalne i stanowi zagrożenie dla utrzymania homeostazy ekologicznej. Eutrofizacja wód jest głównie powodowana przez zrzuty ścieków, zanieczyszczone opady atmosferyczne wynikające z zanieczyszczenia atmosfery oraz spływy obszarowe. Najtrudniejsze do opanowania są spływy obszarowe ponieważ dotyczą one produktów chemicznej denudacji litosfery, spływów erozyjnych, niewykorzystanych składników nawozów oraz pozostałości organicznych na powierzchni gleb. W związku z tym bardzo istotną działalnością człowieka jest kontrola i usuwanie zanieczyszczeń, w tym fosforu, ze źródeł antropogenicznych, co ma na celu zachowanie równowagi w środowisku. Zdrowe środowisko powinno wynikać z innowacyjnej gospodarki o obiegu zamkniętym, w której nic się nie marnuje, a zarządzanie zasobami naturalnymi przebiega w sposób zrównoważony, a różnorodność biologiczna jest chroniona, ceniona i odbudowywana, zwiększając odporność społeczeństwa.

W dwudziestym pierwszym wieku problem zmniejszania zanieczyszczenia środowiska odgrywa bardzo istotną rolę w życiu człowieka. Analizując światową literaturę dotyczącą zakresu tego problemu można zauważyć wyraźną tendencję polegającą na wprowadzaniu na rynek nowych technologii produkcji, które są bardziej przyjazne środowisku. Obecnie, aby spełnić wymagania prawne co do stopnia redukcji fosforu najczęściej stosowaną technologią jego usuwanie ze ścieków w oczyszczalniach komunalnych odbywa się dzięki zastosowaniu osadu czynnego lub w wyniku chemicznego strącania. W ten sposób ponad 90%

dopływającego ze ściekami fosforu gromadzone jest we frakcji osadu. Zostały opracowane również różne metody mające na celu odzysk fosforu z osadów ściekowych i konwersję do ponownego użytku m. in. poprzez krystalizację lub wytrącanie fosforu w postaci fosforanu wapnia lub struwitu, metodę ługowania kwasem lub zasadą czy proces ASH DEC.

Z drugiej strony poszukiwane są wciąż nowe technologie usuwania fosforu ze ścieków, jak również jego recyklingu. Łączenie tych technik może przynieść korzyści dla ochrony zbiorników wodnych oraz zmniejszenie wydobycia, ponieważ raz wydobyty fosfor będzie kilkakrotnie wprowadzany w obieg, np. w rolnictwie. Filtry do usuwania fosforu są potencjalną użyteczną techniką jego wychwytywania w oczyszczalniach ścieków. Stosując materiał filtracyjny do zatrzymywania fosforu należy jednak brać pod uwagę wiele zmiennych, które określa się w testach laboratoryjnych, przed zaprojektowaniem filtrów na pełną skalę.

Mając powyższe na uwadze, podjęcie badań związanych z usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej jest w pełni uzasadnione. W recenzowanej rozprawie doktorskiej Doktorantka podjęła próbę kompleksowej analizy możliwości wykorzystania skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) do usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych. Badania wykonywano w filtrach z opoką wypaloną w różnych temperaturach i przy różnym czasie retencji ścieków. Założono, że przeprowadzone badania wykażą, jaka powinna być optymalna temperatura wypalania opoki, która pozwoli na uzyskanie najlepszych efektów usuwania fosforu ze ścieków. W ramach badań, postanowiono również określić efektywność usuwania fosforu ze ścieków w P-filtrach pracujących w pełnej skali technicznej.

Temat rozprawy został wybrany trafnie i jest bardzo aktualny ze względu na wpływ fosforu i jego związków na biocenozę. Nadmiar lub niedobór tego biogenu w środowisku powoduje zachwianie równowagi ekologicznej wynikające ze współzależności ekosystemów. Merytorycznie oceniana rozprawa jest opracowana poprawnie i stanowi logiczną konsekwencję prowadzonych przez Doktorantkę badań. Bogate piśmiennictwo, przedstawione w rozdziale drugim, obejmuje zarówno problematykę fosforu w środowisku przyrodniczym, przedstawia procesy usuwania fosforu ze ścieków oraz charakteryzuje skałę węglanowo-krzemionkową (opokę). W podrozdziale *Fosfor w środowisku przyrodniczym* Doktorantka przedstawia problem wzrostu ilości fosforu w wodach powierzchniowych wielu zlewni w Polsce i Europie. Wskazuje na to, że pomimo realizacji wielu inwestycji wpływających na poprawę jakości wód i wprowadzeniu bardziej restrykcyjnych przepisów wodno-prawnych, w dalszym ciągu wiele cieków wodnych zawiera nadmierne ilości fosforu. Około 95% substancji fosforowych dociera do Bałtyku właśnie za pośrednictwem rzek. Negatywnymi

aspektami procesu eutrofizacji jest rozprzestrzenianie się toksycznych gatunków roślin, zarastanie płytkich obszarów wody, spadek jakości wody oraz niedobór tlenu co powoduje śnięcie ryb. Zwraca uwagę na to, że zdaniem większości badaczy ograniczanie dopływu fosforu do wód jest bardzo ważne, ponieważ powrót już zeutrofizowanego ekosystemu wodnego do stanu pierwotnego w praktyce jest niemożliwe. W podrozdziale *Procesy usuwania fosforu ze ścieków* Doktorantka charakteryzuje metody umożliwiające zwiększanie efektywności usuwania fosforu w oczyszczalniach oraz wskazuje kierunki badań mających na celu bardziej efektywne usuwanie fosforu. Zwraca uwagę na to, że wielu badaczy poszukuje materiałów, którymi można wydłużyć skuteczność usuwania fosforu w różnych systemach. W podrozdziale *Skała węglanowo-krzemionkowa - opoka* Doktorantka wskazuje, że takim materiałem, który może spełnić te oczekiwania jest skała węglanowo-krzemionkowa. Przedstawiona analiza literatury uzasadnia konieczność badań z zakresu usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej. Pomimo tego, że jest szereg doniesień dotyczących możliwości wykorzystania tego materiału do produkcji warstwy filtracyjnej wykonanej ze skały węglanowo-krzemionkowej (opoki), to specyfika występującej różnorodności zagadnień wymaga kompleksowego potraktowania tego problemu, czyli wymaga szczegółowych badań. Dobór literatury, co do jej spisu i sposobu cytowania, jest właściwy i wyczerpuje potrzeby merytorycznego uzasadnienia podjętej tematyki. Podjęty, zatem temat stanowi problem naukowy, związany z inżynierią rolniczą, którego rozwiązanie przyczyni się do poszerzenia wiedzy użytecznej i poznawczej.

Przeprowadzona analiza literatury pozwoliła na sformułowanie problemu badawczego, celu i hipotez pracy (rozdział trzeci – *Problem naukowy, cel i hipotezy pracy*). Doktorantka problem naukowy sformułowała w postaci ogólnego pytania: *Jaka jest efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w warstwie filtracyjnej wykonanej ze skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) - tzw. P-filtrze ?* W celu rozwiązania tak sformułowanego problemu badawczego mgr inż. Aneta Pytka-Woszczyło przeprowadziła badania w warunkach laboratoryjnych i warunkach terenowych w pełnej skali technicznej. Wyznaczony przez Doktorantkę cel obejmował określenie możliwości wykorzystania skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) do usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych, natomiast cele szczegółowe obejmowały określenie:

- wpływu temperatury wypalania opoki na efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych,
- wpływu czasu retencji ścieków w P-filtrze z opoką na efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych,

- ilości ścieków oczyszczonych w P-filtrach w aspekcie założonej granicznej wartości fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych,
- efektywności usuwania fosforu w P-filtrach z opoką w warunkach terenowych,
- zmian składu chemicznego opoki w czasie eksploatacji obiektu.

Mgr inż. Aneta Pytka-Woszczyło zmierzając do wyjaśnienia tych zjawisk i na podstawie obszernego oraz wnikliwej analizy literatury stwierdzającej nieliczne pozycje w zakresie opisywanej tematyki zdecydowała się na sformułowanie trzech, zdaniem recenzenta bardzo trafnie sformułowanych hipotez rozprawy, a mianowicie:

1. Temperatura wypalania opoki ma wpływ na skuteczność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych.
2. Czas retencji ścieków w P-filtrze ma wpływ na efekty usuwania fosforu ogólnego.
3. W P-filtrach użytkowanych w warunkach terenowych możliwe jest usunięcie fosforu ogólnego do poziomu poniżej $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

W rozdziale czwartym zatytułowanym *Zakres i metodyka badań* Doktorantka opisała warunki i miejsce badań oraz metodykę zrealizowanych badań. Rozdział ten jest podzielony na cztery podrozdziały. W podrozdziale *Charakterystyka opoki wykorzystanej w badaniach* zwraca uwagę na to, że reaktywne materiały określane jako adsorbenty lub sorbenty powinny posiadać szczególnie interakcje z docelowymi związkami chemicznymi, które mają się wiązać, np. z jonami fosforanowymi. Wydajność sorpcyjna materiałów reaktywnych względem fosforu jest ściśle związana z zawartością w ich składzie Ca, Fe i Al. W podrozdziale drugim i trzecim tego rozdziału przedstawiono warunki badań laboratoryjnych i terenowych. Ich opis jest jasny i wyczerpujący. Na zakończenie tego rozdziału w podrozdziale czwartym (metodyka badań) omówiono metodykę badań laboratoryjnych i terenowych. Ostatnim elementem podrozdziału *Metodyka badań* jest opis przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych wyników, która miała na celu określenie, w jaki sposób warunki technologiczne, w tym czas retencji ścieków i natężenie przepływu ścieków oraz temperatura wypalania opoki zastosowanej w P-filtrach wpływają na skuteczność usuwania fosforu ogólnego.

Zasadniczą część rozprawy dotyczącą wyników badań i ich analizy (rozdział piąty – *Wyniki badań i dyskusja*) mgr inż. Aneta Pytka-Woszczyło rozpoczęła od oceny efektów usuwania fosforu ogólnego ze ścieków w P-filtrach z opoką. W podrozdziale tym oceniła efekty usuwania fosforu ogólnego przy różnych temperaturach wypalania opoki i przy różnym czasie retencji ścieków. Oceniła efekty usuwania fosforu ogólnego, zmiany pH w oczyszczanych ściekach oraz zmiany składu chemicznego opoki w badanych P-filtrach. Przedstawiona analiza

wyników dotyczyła badań laboratoryjnych i badań terenowych. Na zakończenie tego rozdziału Doktorantka przeprowadziła analizę statystyczną badanych czynników wpływających na skład oczyszczanych ścieków. Uzyskane wyniki badań scharakteryzowano przy pomocy podstawowych statystyk opisowych i obliczono średnią skuteczność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków w badanych P-filtrach w warunkach laboratoryjnych i terenowych. Badania przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury wypalenia opoki wzrasta wartość pH w ściekach odpływających z poszczególnych P-filtrów. Również podwyższone wartości pH notowano w ściekach odprowadzanych z P-filtrów funkcjonujących w warunkach terenowych. Natomiast przeprowadzone analizy statystyczne wykazały, ujemną korelację pomiędzy wartością pH, a stężeniem fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Oznacza to, że im wyższe są wartości pH w ściekach oczyszczonych, tym niższe są stężenia fosforu ogólnego w tych ściekach, a tym samym można uzyskać wyższe efekty jego usuwania. Przeprowadzono szereg analiz statystycznych, przy pomocy testów parametrycznych oraz nieparametrycznych, w celu weryfikacji istotnego wpływu analizowanych czynników na wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków w badanych P-filtrach wzrasta wraz ze wzrostem temperatury wypalenia opoki i czasu retencji ścieków, a także że temperatura wypalenia opoki oraz czas retencji ścieków również w sposób istotny wpływa na stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych odpływających z badanych P-filtrów. Oceniając rozdział dotyczący uzyskanych wyników badań należy stwierdzić, że jest on przedstawiony w formie przejrzystej i wyczerpującej, natomiast wyniki badań mają nie tylko znaczenie poznawcze, ale także dużą wartość użyteczną.

W rozdziale szóstym – *Podsumowanie i wnioski* – sformułowanych zostało czternaście wniosków. Wnioski te zostały starannie przemyślane i zwięźle sformułowane. Podsumowują one najważniejsze aspekty wykonanych badań przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej. Prezentowany w rozprawie doktorskiej cel stanowi próbę kompleksowej analizy określenia możliwości wykorzystania skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) do usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w warunkach laboratoryjnych oraz terenowych. Uzyskane wyniki wykazały, że skała węglanowo - krzemionkowa nadaje się do usuwania fosforu ze ścieków bytowych w małych oczyszczalniach ścieków. Zdaniem mgr inż. Anety Pytka-Woszczyło wskazane są jednak dalsze badania w celu optymalizacji skuteczności funkcjonowania P-filtrów w warunkach terenowych.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorskiej mgr inż. Anety Pytka-Woszczyło pt. *Efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej* mogę stwierdzić, że: Doktorantka dokonała trafnego wyboru tematyki swoich badań, a jej zakres spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Tematyka rozprawy jest szczególnie ważna ze względu na coraz bardziej restrykcyjne przepisy dotyczące ochrony środowiska. Dysertacja dobrze nawiązuje do aktualnej wiedzy i praktyki, a w niektórych elementach wnosi do nich nowe treści. Cel rozprawy, w zakresie przyjętym przez Doktorantkę, został osiągnięty ponieważ w trakcie badań zrealizowano wszystkie postawione cele szczegółowe, a analizowane wyniki są uzyskane w poprawnie przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych oraz badaniach terenowych i mogą być wykorzystane do dalszych prac. Układ pracy jest prawidłowy. Powyższe fakty świadczą o kompetencjach Doktorantki w zakresie samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz wskazują na Jej dużą wiedzę ogólną i umiejętności praktyczne w wybranej dyscyplinie naukowej – inżynieria rolnicza, w której mieszczą się zagadnienia objęte recenzowaną rozprawą.

Uwagi szczegółowe

W recenzowanej rozprawie doktorskiej nie zabrakło drobnych niejasności merytorycznych oraz uchybień językowych i redakcyjnych:

- w rozdziale 3 zabrakło szczegółowego zapisu zakresu realizowanych badań,
- rozdział 4 w dysertacji zatytułowany *Zakres i metodyka badań* powinien być zatytułowany *Metodyka badań*. W rozdziale tym moim zdaniem powinny być wydzielone cztery podrozdziały: *Charakterystyka skały węglanowo-krzemionkowej (opoki)*, *Opis warunków badań* (gdzie można w wytyłuszczonych potytułach wyszczególnić badania laboratoryjne i badania terenowe), *Metodyka badań* oraz *Analiza statystyczna uzyskanych wyników*,
- również niezbyt szczęśliwie zapisano podrozdziały w rozdziale 5. Wydaje się, że rozdziale 5 należałoby zlikwidować podrozdziały od 5.1.1.1. do 5.1.2.5. oraz 5.1.2.1 i 5.1.2.2., a w tekście tytuły tych podrozdziałów wytyłuszczyć,
- w spisie treści brakuje Spisu ważniejszych oznaczeń,
- moim zdaniem niepotrzebnie w nagłówku streszczenia w języku polskim i angielskim zapisano nazwisko Doktorantki oraz temat zrealizowanej rozprawy doktorskiej (str. 179/180),
- w pracy jest też trochę błędów literowych i gramatycznych np. str. 17 16 wiersz od góry: jest "spañiały", a powinno być: "speñiały", czy: *Problem naukowy, który omówiono w niniejszej rozprawie doktorskiej można sformułować w postaci ogólnego pytania: jaka jest efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w warstwie filtracyjnej*

wykonanej ze skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) - tzw. P-filtrze ? (str. 36 1 wiersz od góry), a moim zdaniem zapis powinien brzmieć: *Problem naukowy, który rozwiązano w niniejszej rozprawie doktorskiej został sformułowany w postaci ogólnego pytania: jaka jest efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w warstwie filtracyjnej wykonanej ze skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) - tzw. P-filtrze ?*. Szkoda, że autor pracy wykonał jej niezbyt staranną korektę redakcyjną bo jak widać niektóre z tych błędów są łatwe do wyeliminowania.

Ogólnie rozprawę doktorską oceniam pozytywnie, zarówno pod względem formalnym, jak i merytorycznym. Oceniając rozprawę doktorską należy stwierdzić, że cel ogólny i cele szczegółowe rozprawy zostały zrealizowane w poprawny sposób. Równocześnie należy podkreślić szeroki zakres przeprowadzonych badań, jak też umiejętność korzystania z metod statystycznych. Doktorantka posiada dobrą umiejętność formułowania problemu naukowego, jego wyjaśnienia, krytycznego analizowania wyników badań i logicznego wyciągania wniosków. Koncepcja rozprawy, metody rozwiązywania problemu badawczego oraz sposób jej realizacji pozwalają na stwierdzenie, iż Doktorantka posiada wystarczającą znajomość przedmiotu i wiedzy w zakresie, której dotyczy rozprawa oraz dyscypliny inżynierii rolniczej. Pod względem edytorskim praca jest napisana poprawnie, z zastosowaniem do tego celu nowoczesnych narzędzi. Układ pracy jest logiczny, przejrzysty i komunikatywny, a praca zredagowana właściwie.

3. Końcowy wniosek

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anety Pytka-Woszczyło pt. *Efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej* spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w myśl art. 13 p. 1 „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. Ustaw RP nr 65 poz. 595, z późn. zm.), gdyż stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, o czym napisano już wcześniej. Wykazała się Ona ponadto dużą wiedzą w zakresie inżynierii rolniczej, co potwierdza bardzo wnikliwa i merytoryczna dyskusja uzyskanych wyników w kontekście wielu pozycji najnowszej literatury dotyczącej tematu rozprawy. Przedstawione uwagi czy niedociągnięcia nie dyskwalifikują przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej. W związku z powyższym, zwracam się do Rady Wydziału Inżynierii Produkcji Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie o dopuszczenie mgr inż. Anety Pytka-Woszczyło do publicznej obrony.

